

Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

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

3 • 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 Соснина О.В.

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. 10,5

Сдано в набор 15.05.2017 г. Подписано в печать 8.06.2017 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

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

TSVETNAYA METALLURGIYA

3 • 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 Sosnina O.V.

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 10,5

Signed print 8.06.2017

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

Grechikov 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

Louzuine 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 Хрунина Н.П., Чебан А.Ю.**
Совершенствование процессов микродезинтеграции песков комплексного месторождения благородных металлов с высокими прочностными характеристиками
- 11 Мелик-Гайказян В.И., Титов В.С., Емельянова Н.П., Долженков Д.В.**
Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть 5. Кривые растекания нанопузырьков на поверхности с различной смачиваемостью

Металлургия цветных металлов

- 23 Паншин А.М., Мамяченков С.В., Тропников Д.Л., Анисимова О.С., Рогожников Д.А.**
Исследование закономерностей процесса выщелачивания сульфатизированных огарков обжига медно-цинковых промпродуктов
- 31 Передерий О.Г., Набойченко С.С.**
Расчет реактора для извлечения трехвалентного мышьяка по сульфидной технологии
- 37 Колесников А.С., Назарбекова С.П., Байболов К.С., Джолдасова Ш.А.**
Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--C}$
- 45 Головных Н.В., Бычинский В.А., Филимонова Л.М., Чудненко К.В., Шепелев И.И.**
Повышение эффективности систем газоочистки в алюминиевом производстве

Металлургия редких и благородных металлов

- 56 Черемисина О.В., Пономарева М.А., Сагдиев В.Н.**
Сорбционное извлечение галлия и алюминия из щелочных растворов на анионите АН-31

Литейное производство

- 65 Деев В.Б., Пономарева К.В., Приходько О.Г., Сметанюк С.В.**
Влияние температур перегрева и заливки расплава на качество отливок из алюминиевых сплавов при литье по газифицируемым моделям
- 72 Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю.**
Влияние модификаторов на изменение механических свойств силуминов

Обработка металлов давлением

- 77 Иванов А.М.**
Прессование призматических и винтовых профилей из меди М4

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Khrunina N.P., Cheban A.Yu.**
Improvement of microdesintegration processes for sand obtained from a complex deposit of precious metals and characterized by high strength characteristics
- 11 Melik-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V.**
The effect of capillary pressure in nanobubbles on their adherence to particles during froth flotation. Part 5. Curves of nanobubble spreading upon a surface with various wettability

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 23 Panshin A.M., Mamyachenkov S.V., Tropnikov D.L., Anisimova O.S., Rogozhnikov D.A.**
Research of regularities of leaching the sulfated cinders obtained during roasting of copper-zinc middlings
- 31 Perederii O.G., Naboichenko S.S.**
Reactor design for extraction of trivalent arsenic by sulfide technology
- 37 Kolesnikov A.S., Nazarbekova S.P., Baibolov K.S., Dzholdasova Sh.A.**
Thermodynamic simulation of chemical and phase transformations in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--C}$ system
- 45 Golovnykh N.V., Bychinskii V.A., Filimonova L.M., Chudnenko K.V., Shepelev I.I.**
Increasing the efficiency of gas-scrubbing systems in aluminum production

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 56 Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N.**
Sorption extraction of gallium and aluminum from alkaline solutions on the AN-31 anion-exchange resin

Foundry

- 65 Deev V.B., Ponomareva K.V., Prihodko O.G., Smetanyuk S.V.**
The effect of overheating temperature and melt pouring temperature on the aluminum alloy casting quality in lost foam casting
- 72 Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu.**
Influence of modifiers on the change of mechanical properties of silumins

Pressure Treatment of Metals

- 77 Ivanov A.M.**
Press forming of prismatic and screw-shaped sections of M4 copper

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИКРОДЕЗИНТЕГРАЦИИ ПЕСКОВ КОМПЛЕКСНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ВЫСОКИМИ ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

© 2017 г. **Н.П. Хрунина, А.Ю. Чебан**

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

Статья поступила в редакцию 12.05.16 г., доработана 17.05.16 г., подписана в печать 19.10.16 г.

Рассмотрены результаты исследования песков высокоглинистого россыпного сложного комплексного месторождения Фадеевского рудно-россыпного узла с высокими прочностными характеристиками песков и повышенным содержанием мелких фракций ценных компонентов. Осуществлен энергодисперсионный микроанализ образцов пород. В пробах присутствуют микроэлементы широкого спектра благородных (в том числе золота, серебра, платины), редкоземельных и других элементов. Установлено, что пески исследуемой золотоносной россыпи являются достаточно сложным объектом для дезинтеграции. Экспериментально-аналитическим путем определены акустические характеристики исследуемых песков в исходном состоянии и при водонасыщении, которые свидетельствуют о значительном превышении доли максимальных значений модуля сдвига. Для решения вопроса микродезинтеграции, с целью извлечения мелкого и тонкого золота более экологически и технологически эффективными средствами, предложено использовать системы, в основе которых лежат процессы кавитационно-акустического воздействия на минеральную составляющую гидро-смеси.

Ключевые слова: дезинтеграция, водонасыщение, волновое сопротивление, скорость продольных и поперечных волн ультразвука.

Хрунина Н.П. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории проблем освоения россыпных месторождений ИГД ДВО РАН (680000, г. Хабаровск, ул. Тургенева, 51). E-mail: npetx@mail.ru.

Чебан А.Ю. — канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник лаборатории проблем освоения рудных и нерудных месторождений открытым способом ИГД ДВО РАН. E-mail: chebanay@mail.ru.

Для цитирования: Хрунина Н.П., Чебан А.Ю. Совершенствование процессов микродезинтеграции песков комплексного месторождения благородных металлов с высокими прочностными характеристиками // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-4-10.

Khrunina N.P., Cheban A.Yu.

Improvement of microdesintegration processes for sand obtained from a complex deposit of precious metals and characterized by high strength characteristics

The paper considers research findings on sands from the high-clay alluvial compound complex deposit of the Fadeevsky ore-placer site characterized by high sand strength characteristics and by an elevated content of small fractions of valuable components. The paper describes an energy-dispersive microanalysis of rock samples. The samples contain trace elements of a wide range of noble (including gold, silver, and platinum), rare-earth and other elements. It was established that sands from the gold-bearing placer under study constituted a rather complex object for disintegration. Acoustic characteristics of sands under study in their original state and after water saturation were determined experimentally and analytically. They indicate a significant exceedance of the proportion of shear modulus maximum values. In order to solve the microdisintegration problem for the purpose of extracting small and fine gold by more environmentally and technologically efficient means, the paper proposes to use systems based on processes of cavitation-acoustic influence on the mineral component of the slurry.

Keywords: disintegration, water saturation, wave resistance, velocity of longitudinal and transverse ultrasound waves.

Khrunina N.P. — Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the Laboratory of problems developing placer deposits of Mining Institute of Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (MI FEB RAS) (680000, Russia, Khabarovsk, Turgenev str., 51). E-mail: npetx@mail.ru.

Cheban A.Yu. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., senior researcher of the Laboratory of problems of ore and non-ore deposits in the open way of MI FEB RAS. E-mail: chebanay@mail.ru.

Citation: Khrunina N.P., Cheban A.Yu. Sovershenstvovanie protsessov mikrodezintegratsii peskov kompleksnogo mestorozhdeniya blagorodnykh metallov s vysokimi prochnostnymi kharakteristikami. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-4-10.

Введение

В последние годы на территории Приморского края выявлено несколько десятков золотых, золотосеребряных и серебряных месторождений и проявлений. Наиболее значительные из них: Глухое, Кумирное, Малиновское, Майское, Приморское, Салют, Крестовское, Милоградское, Силанское, Союзное, Таежное, Ягодное и др. Коренные комплексные месторождения содержат золото, г/т: Приморское — 11,49; Прогресс — 6,19; Восток-2 — 1,4; Силанское — 0,98; Таежное — 0,63. Всего по краю запасы (балансовые и забалансовые) коренного золота оцениваются примерно в 7,2 т, россыпного — около 13,8 т. Известно более 80 россыпей золота [1]. В большинстве своем пески россыпей представляют собой гетерогенные системы со сложной структурой, важной особенностью которой является присутствие мелкодисперсных глинистых частиц в 3 состояниях: твердом, цементированном между собой и породными минералами; влажном, с включением неразрушенных элементов; в виде вязкой глинистой массы в суспензии. Трансформация продуктивной породной массы методом объемного разрушения в массиве — достаточно трудоемкая операция, недостатки которой связаны с низкой скоростью протекания процессов диффузии в глинистых песках и слабым эффектом разрушения при механическом и гидродинамическом воздействиях [2].

Анализ используемых в производственных условиях технологических операций (оттаивание, выемка, рыхление, разрушение и дезинтеграция песков в безнапорных и напорных потоках воды) и исследование функциональных особенностей всего спектра оборудования на практике [2–6] позволяют констатировать тот факт, что в применяемых технологических процессах добычи полезных ископаемых глинистые пески не подвергаются эффективной дезинтеграции в размерном диапазоне до 0,5 мм и менее.

Физико-механические изменения перерабатываемых глинистых песков золотоносных россыпей тесно связаны с процессами водонасыщения, фильтрационно-дренажного водопоглощения, суффозии, структурной перестройки в водной среде, развивающимися с определенной длительностью в естественных условиях, поэтому совершенствование данных процессов может происходить на основе применения новых интенсифицирующих воздействий, способных разрушать связи между

частицами малых размеров [2, 7–18]. Развитие данных методов может идти по пути изучения вопросов, связанных с изменением физико-механических характеристик песков при водонасыщении.

Результаты исследования

Для оценки и прогнозирования процессов микродезинтеграции высокоглинистых песков с преимущественно мелким и тонким золотом в условиях резонансных акустических явлений в гидротоке первостепенное значение приобретает исследование структурно-механических, физико-механических, в том числе акустических, свойств песков природных и техногенных объектов месторождений благородных металлов Дальнего Востока.

Целью настоящей работы являлось изучение состава песков и физико-механических (в том числе акустических) и структурно-механических свойств вмещающих пород для обоснования рекомендаций по дезинтеграции песков комплексного месторождения Фадеевского рудно-россыпного узла с высокими прочностными характеристиками.

С помощью сканирующего электронного микроскопа JCM-6000 PLUS NEOSCOPE (JEOL, Япония) осуществлен энергодисперсионный микроанализ образцов пород, отобранных на участках месторождения Фадеевского рудно-россыпного узла (рис. 1, 2). В пробах присутствуют микроэлементы широкого спектра благородных (в том числе золота, серебра, платины), редкоземельных и других элементов: Ce, La, Os, Eu, Gd, Nd, Sm, Tb, In, Dy, Th, Fe, Ca, K, P, Si, Al, Mg, Hg, O, C (рис. 2).

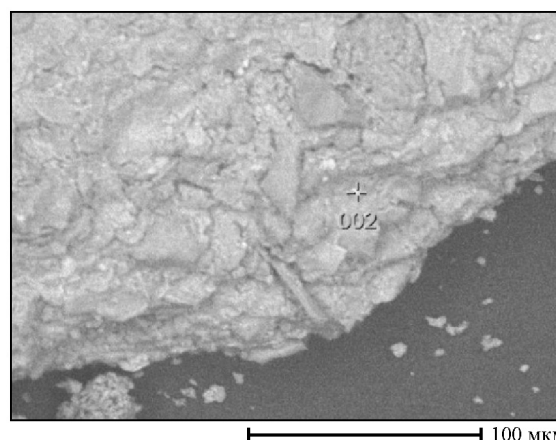
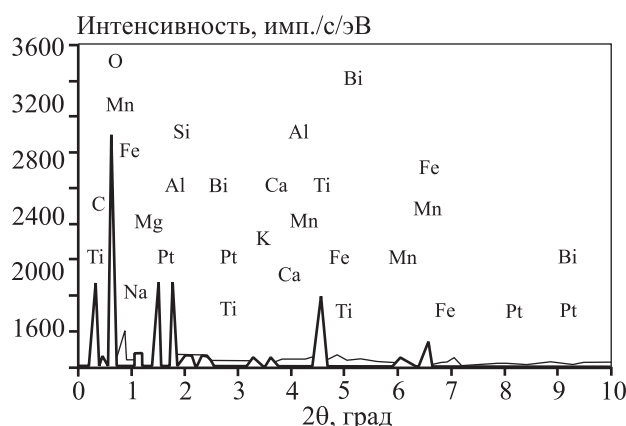


Рис. 1. Изображение сканируемой поверхности исследуемой пробы



Элемент	Содержание		Элемент	Содержание	
	мас. %	ат. %		мас. %	ат. %
C	24,14	36,12	Ca	0,10	0,05
O	45,14	50,71	Ti	10,98	4,12
Na	0,27	0,21	Mn	1,22	0,40
Mg	0,38	0,28	Fe	9,88	3,18
Al	3,80	2,53	Pt	0,20	0,02
Si	3,59	2,30	Bi	0,12	0,01
K	0,17	0,08			

Рис. 2. Спектрограмма микроэлементов исследуемого образца комплексного месторождения Фадеевского рудно-россыпного узла

Фазовый анализ проб исследуемого месторождения изучали с помощью дифрактометра ДРОН-7 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) (напряжение трубки — 40 кВ, ток накала — 20 мкА, шаг сканирования по углу 2θ — 0,05 град). Для идентификации линий рентгеновских спектров использовался программный пакет PDWin (НПП «Буревестник»). В пробах установлены следующие минералы: кварц, нонтронит, герасимовскит, киланшанит, альбит, мусковит, якобит, тажеранит, альмандин. Нонтронит (nontronite) — минерал из группы монтмориллонита — вермикулита. Монтмориллониты относятся к трудноразрушаемым глинистым минералам.

Гранулометрический анализ песков выполнен ситовым способом. Масса фракций (+2; –2 +1; –1 +0,5; –0,5 мм) определялась на лабораторных электронных весах «OHAUS Scout Pro SPU202» (Mettler Toledo, Китай) с систематической погрешностью $\pm 0,001$ г. Исходная масса проб одной из выборки образцов составляла 306; 309 и 308 г. Содержание фракций <0,5 мм составило от 79 до 84 % от общей массы образцов (рис. 3).

Полученные результаты исследований грану-

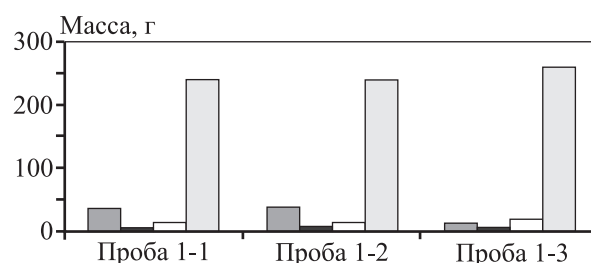


Рис. 3. Гистограмма распределения фракций материала по массе

Фракции слева направо, мм: +2; –2 +1; –1 +0,5; –0,5

лометрического состава песков показали во всех пробах повышенное содержание фракций размером <0,5 мм. Для данного участка со средней естественной влажностью 4,4 % требуется значительное увеличение интенсивности упругих колебаний для водонасыщения и последующей микродезинтеграции песков при экологически безопасных гравитационных способах переработки. Дисперсность фракции <0,5 мм устанавливали с помощью спектра Фурье в среде минеральной гидросмеси посредством лазерного дифракционного микроанализатора «Analysette 22 MicroTec Plus» (Fritsch GmbH, Германия), работающего на основе сходящегося лазерного луча и использующего физический принцип рассеяния электромагнитных волн для определения распределения частиц по размерам.

Учитывая сложность объектов исследования, их комплексность, высокие прочностные характеристики, повышенное содержание мелких фракций ценных компонентов, исследование процессов дезинтеграции приобретает особое значение. Немногие теоретические выводы, полученные до сих пор, дают достаточно ограниченные представления о возникающих процессах кавитации, струйных и вихревых течениях в многокомпонентных средах при гидродинамических воздействиях, инициируемых различными источниками физического и механического влияния. На наш взгляд, теоретическое обоснование первичной дезинтеграции минеральной составляющей гидросмесей в условиях многоступенчатого кавитационного процесса должно включать оценочные параметры упругости песков, в том числе при сдвиге.

Установление экспериментальным путем значений плотности, естественной влажности, скорости прохождения ультразвукового импульса в продольной волне в исследуемых образцах место-

рождения позволило расчетным путем определить волновое акустическое сопротивление:

$$\zeta = \rho V_p$$

и модуль сдвига [2]:

$$\mu = \rho V^2$$

исследуемых песков с естественной влажностью. Здесь ρ — равновесная эквивалентная плотность песков с естественной влажностью, определенная экспериментальным путем, или расчетная плотность, кг/м^3 ; $V = V_p/\sqrt{3}$ — расчетная скорость поперечных волн в зависимости от водосодержания, где V_p — измеренная экспериментальным путем скорость продольных волн в образце с естественной влажностью или расчетная при равновесной эквивалентной плотности и влажности, м/с .

Измерения скорости ультразвукового импульса выполнялись с помощью ультразвукового прибора «Пульсар-1.1» (НПП «Интерприбор», г. Челябинск) методом сквозного прозвучивания. Результаты измерений и вычислений для одной из выборки образцов представлены на рис. 4.

Минимальное значение модуля сдвига исследуемых песков составляет 0,515 ГПа, а максимальное — превышает его более чем в 3 раза: 1,783 ГПа. Из всей выборки образцов доля максимальных значений модуля сдвига превышает долю минимальных и составляет 60 %. В таком же соотношении изменяется величина волнового сопротивления песков. Учитывая акустические характеристики

песков, становится очевидным, что полное разрушение жестких структурных связей известными методами будет происходить с низкой эффективностью.

К интенсифицирующим гидродинамические процессы факторам можно отнести высокие сдвиговые напряжения в потоке гидросмеси, интенсивную кавитацию, развитую турбулентность, гидравлические удары и др. Для решения вопроса микродезинтеграции, с целью извлечения мелкого и тонкого золота более экологически и технологически эффективными средствами, авторами разработаны и предлагаются системы, моделирующие процессы [19–21] многоступенчатой струйно-акустической дезинтеграции минеральной составляющей гидросмеси. Схема дезинтеграции глинистых песков с высоким содержанием мелкого и тонкого золота, включающая кавитационные реакторы, обеспечивающие резонансные акустические явления в гидропотоке, представлена на рис. 5.

Кавитационные реакторы [19] позволяют осуществить глубокую дезинтеграцию песчано-глинистых частиц до микроуровня посредством преобразования кинетической энергии потока минеральной гидросмеси в энергию акустических колебаний в гидродинамическом генераторе. На входе последнего создают высокоскоростную струю, формирующую посредством отрагательной поверхности скачок уплотнения и торoidalную кавитационную зону с усилением осциллирующей скачка и возникновением полей первичной гидродинамической и вторичной акустической кавитации в гидросмеси.

Системы кавитационных реакторов обеспечивают тонкоструйное разделение с усилением кавитационно-акустического воздействия на минеральную составляющую гидросмеси. Исследуемый процесс вихревого и импульсного гидродинамического воздействия на твердую составляющую включает упругопластическую деформацию и разрушение с образованием новых поверхностей мелких частиц.

Эффективность дезинтеграции зависит от физико-механических особенностей высокоглинистых песков, а также от воздействия среды и различных типов гидродинамического воздействия. В работе [21] обозначен концептуальный подход к теоретическому обоснованию изучаемого процесса. Струйно-акустическая дезинтеграция минеральной составляющей гидросмеси включает

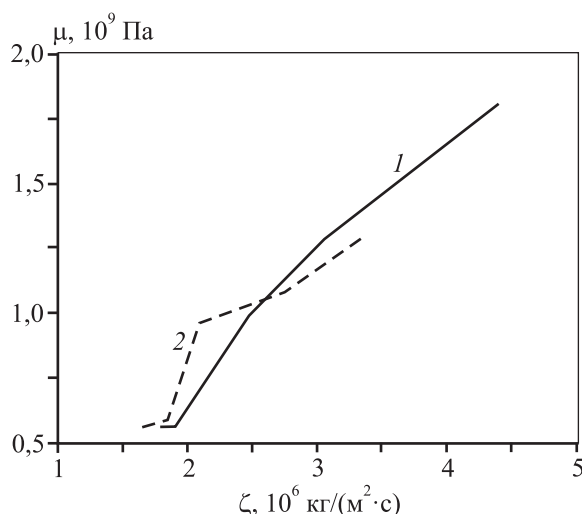


Рис. 4. Зависимость модуля сдвига (μ) от равновесного акустического сопротивления (ζ) песков комплексного месторождения Фадеевского рудно-россыпного узла при водонасыщении 4,4 % (1) и 30 % (2)

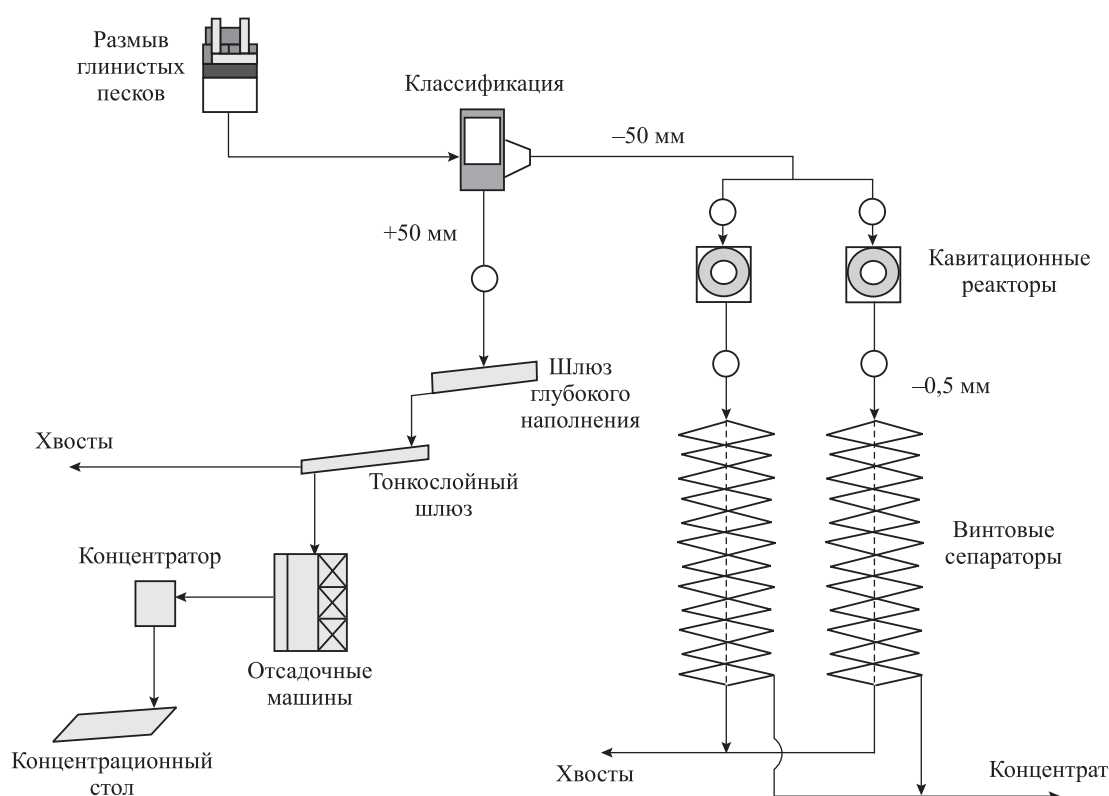


Рис. 5. Схема дезинтеграции глинистых песков с высоким содержанием мелкого и тонкого золота с кавитационными реакторами

расчет гидродинамических эффектов ряда зон, давление гидросмеси в которых изменяется в процессе перемещения в рабочей среде установки. Выделяются зоны давления струи минеральной гидросмеси, зоны сужения (конфузоры) и расширения. Теория гидродинамического воздействия должна развиваться с учетом не только конструктивных параметров установки, но и физико-механических характеристик высокоглинистых песков, образующих твердую составляющую гидросмесей. Такими характеристиками предлагаются акустические и упругие параметры песков, в том числе модуль сдвига. При этом, поскольку дезинтеграция происходит на микроуровне, разрушающий эффект может характеризоваться изменением термодинамического потенциала системы.

Обоснование связи сдвиговой характеристики высокоглинистой твердой составляющей гидросмеси с основными гидродинамическими параметрами системы многоступенчатой струйно-акустической дезинтеграции минеральной составляющей гидросмеси является основополагающим фактором при выделении микрочастиц ценных компонентов. Обеспечение протекания процесса при расчетном давлении через стационарные кон-

фузорно-диффузорные системы и кавитационные элементы, не требующие смещения или вращения с помощью приводов, обеспечивает низкое энергопотребление, необходимое только на подачу гидросмеси в установку.

Заключение

В результате экспериментальных исследований элементного состава, фазового анализа высокоглинистых песков россыпного сложного комплексного месторождения Фадеевского рудно-россыпного узла установлено наличие глинистых минералов монтмориллонитовой группы. Это позволяет отнести изучаемый объект к достаточно сложному для дезинтеграции и извлечения мелких и тонких частиц ценных компонентов при переработке песков. Учитывая также акустические характеристики песков, становится очевидным, что полное разрушение жестких структурных связей известными методами будет происходить с низкой эффективностью.

Для решения вопроса микродезинтеграции, с целью извлечения мелкого и тонкого золота более технологически эффективными средствами, мо-

гут быть использованы системы, в основе которых лежат процессы кавитационно-акустического воздействия на минеральную составляющую гидро-смеси с низкой степенью энергозатратности.

Литература

1. *Архипов Г.И.* Минеральные ресурсы Приморского края: состояние и перспективы // ГИАБ. 2010. No. 4. С. 464—475.
2. *Хрунина Н.П., Мамаев Ю.А., Пуляевский А.М., Страте-чук О.В.* Новые аспекты научных основ ультразвуковой дезинтеграции высокоглинистых золотосодержащих песков россыпей Приамурья / Под ред. А.М. Пуляевского. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2011.
3. *Кисляков В.Е., Никитин А.В.* Подготовка глинистых песков россыпных месторождений к дезинтеграции управляемым водонасыщением // Горн. журн. 2010. No. 2. С. 28—30.
4. *Лушней В.П., Петраков А.Е.* Пути решения проблем извлечения тонкодисперсного золота // Горн. инф.-анал. бюл. (науч.-техн. журн). 2013. No. S4-10. С. 87—91.
5. *Кисляков В.Е., Кливоченко С.А.* Нетрадиционные способы разработки россыпных месторождений полезных ископаемых // Успехи соврем. естествознания. 2004. No. 4. С. 144—148.
6. *Кисляков В.Е.* Прогнозная оценка извлечения золота при обогащении песков россыпных месторождений // Цвет. металлы. 2008. No. 3. С. 13—16.
7. *Elshin V.V., Melnyk S.A.* Current state and prospects of development of technology of desorption of gold from the saturated activated carbons // Austr. J. Tech. Natur. Sci. 2014. No. 9—10. P. 114—118.
8. *Zhe Cui, Li Yang, Fan L.S.* Bubble modulation using acoustic standing waves in a bubbling system. Elsevier // Chem. Eng. Sci. 2005. Vol. 60. P. 5971—5981.
9. *Gilmanov A., Sotiropoulos F.* A hybrid Cartesian immersed boundary method for simulating flows with 3D, geometrically complex, moving bodies // J. Comput. Phys. 2005. Vol. 207. No. 2. P. 457—492.
10. *Joe Z., Bruce J., Chris M.* Establishing the process mineralogy of gold ores // Tech. Bull. 2004. No. 14. P. 1—5.
11. *Andres U., Jirestig J., Timoshkin I.* Liberation of minerals by high-voltage electrical pulses // Powder Technol. 1999. Vol. 104. No. 1. P. 37—49.
12. *Sekerj-Zenkovitch S.Ya., Bordakov G.A., Kalinitchenko V.A., Shingareva I.K.* Faraday resonance in water waves at nearly critical depths // Exp. Therm. Fluid Sci. 1998. Vol. 18. No. 2. P. 123—133.
13. *Berryman J.G., Wang H.F.* Elastic wave propagation and attenuation in double-porosity dual-permeability medium // Int. J. Rock Mech. Min. Sci. 2000. No. 37. P. 63—78.
14. *Wilmanski K.* Propagation of sound and surface waves in porous materials // WIAS-Preprint. 2001. No. 684. P. 1—12.
15. *Zhi-Jun Dai, Zhen-Bang Kuang, She-Xu Zhao.* Reflection and transmission of elastic waves from the interface of a fluid-saturated porous solid and a double porosity solid // Transp. Por. Media. 2006. Vol. 65. P. 237—264.
16. *Schanz M., Diebels S.* A comparative study of Biot's theory and the linear theory of porous media for wave propagation problem // Acta Mech. 2003. Vol. 161. P. 213—235.
17. *Smeulders D.J.* Experimental evidence for slow compressional waves // J. Eng. Mech. 2005. Vol. 131. No. 9. P. 908—917.
18. *Wilmanski K.* A few remarks on Biot's model and linear acoustics of poroelastic saturated materials // Solid Dynam. Earth. Eng. 2006. Vol. 26. P. 509—536.
19. *Хрунина Н.П.* Способ дезинтеграции минеральной составляющей гидросмеси в условиях резонансных акустических явлений в гидротоке и геотехнологический комплекс для его осуществления: Пат. 2506128 (РФ). 2014.
20. *Хрунина Н.П.* Способ струйно-акустической дезинтеграции минеральной составляющей гидросмеси и гидродинамический генератор акустических колебаний: Пат. 2506127 (РФ). 2014.
21. *Хрунина Н.П., Чебан А.Ю.* Концептуальный подход к теоретическому обоснованию гидродинамической дезинтеграции минеральной составляющей гидросмеси на примере предлагаемой установки // Современные инновационные технологии подготовки инженерных кадров для горной промышленности и транспорта (Украина, Днепропетровск). 2015. No. 1 (2). С. 49—56.

References

1. *Arkhipov G.I.* Mineral'nye resursy Primorskogo kraia: sostoyanie i perspektivy [Mineral resources of Primorski Krai: status and prospects]. *GIAB*. 2010. No. 4. P. 464—475.
2. *Khrunina N.P., Mamaev Yu.A., Pulyaevskii A.M., Stratechuk O.V.* Novye aspekty nauchnykh osnov ul'trazvukovoi dezintegratsii vysokoglinistykh zolotosoderzhashchikh peskov rossypei Priamur'ya [New aspects of scientific bases of ultrasonic disintegration of highly clayey sands gold placers of the Amur region]. Ed. A.M. Pulyaevskii. Khabarovsk: Izd-vo Tikhookean. gos. un-ta, 2011.
3. *Kislyakov V.E., Nikitin A.V.* Podgotovka glinistykh peskov

- rossypnykh mestorozhdenii k dezintegratsii upravlyаемым vodonasyshcheniem [Preparation of clay sand placer deposits in the disintegration of managed water saturation]. *Gornyi zhurnal*. 2010. No. 2. P. 28—30.
4. Lushpei V.P., Petrakov A.E. Puti resheniya problem izvlecheniya tonkodispersnogo zolota [Solutions to problems extracting the pulverized gold]. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten' (nauchno-tekhnicheskii zhurnal)*. 2013. No. S4-10. P. 87—91.
 5. Kislyakov V.E., Klivochenko S.A. Netraditsionnye sposoby razrabotki rossypnykh mestorozhdenii poleznykh iskopayemykh [Innovative ways of developing placer deposits of minerals]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2004. No. 4. P. 144—148.
 6. Kislyakov V.E. Prognoznaya otsenka izvlecheniya zolota pri obogashchenii peskov rossypnykh mestorozhdenii [Forecast score extract gold enrichment of sand placer deposits]. *Tsvetnye metally*. 2008. No. 3. P. 13—16.
 7. Elshin V.V., Melnyk S.A. Current state and prospects of development of technology of desorption of gold from the saturated activated carbons. *Austr. J. Tech. Natur. Sci.* 2014. No. 9—10. P. 114—118.
 8. Zhe Cui, Li Yang, Fan L.S. Bubble modulation using acoustic standing waves in a bubbling system Elsevier. *Chem. Eng. Sci.* 2005. Vol. 60. P. 5971—5981.
 9. Gilmanov A., Sotiropoulos F. A hybrid Cartesian immersed boundary method for simulating flows with 3D, geometrically complex, moving bodies. *J. Comput. Phys.* 2005. Vol. 207. No. 2. P. 457—492.
 10. Joe Z., Bruce J., Chris M. Establishing the process mineralogy of gold ores. *Tech. Bull.* 2004. No. 14. P. 1—5.
 11. Andres U., Jirestig J., Timoshkin I. Liberation of minerals by high-voltage electrical pulses. *Powder Technol.* 1999. Vol. 104. No. 1. P. 37—49.
 12. Sekerj-Zenkovich S.Ya., Bordakov G.A., Kalinitchenko V.A., Shingareva I.K. Faraday Resonance in water waves at nearly critical depths. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 1998. Vol. 18. No. 2. P. 123—133.
 13. Berryman J.G., Wang H.F. Elastic wave propagation and attenuation in double-porosity dual-permeability medium. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 2000. No. 37. P. 63—78.
 14. Wilmanski K. Propagation of sound and surface waves in porous materials. *WIAS-Preprint*. 2001. No. 684. P. 1—12.
 15. Zhi-Jun Dai, Zhen-Bang Kuang, She-Xu Zhao. Reflection and transmission of elastic waves from the interface of a fluid-saturated porous solid and a double porosity solid. *Transp. Por. Media*. 2006. Vol. 65. P. 237—264.
 16. Schanz M., Diebels S. A comparative study of Biot's theory and the linear theory of porous media for wave propagation problem. *Acta Mech.* 2003. Vol. 161. P. 213—235.
 17. Smeulders D.J. Experimental evidence for slow compressional waves. *J. Eng. Mech.* 2005. Vol. 131. No. 9. P. 908—917.
 18. Wilmanski K. A few remarks on Biot's model and linear acoustics of poroelastic saturated materials. *Solid Dynam. Earth. Eng.* 2006. Vol. 26. P. 509—536.
 19. Khrunina N.P. Sposob dezintegratsii mineral'noi sostavlyayushchei gidrosmesi v usloviyakh rezonansnykh akusticheskikh yavlenii v gidropotoke i geotekhnologicheskii kompleks dlya ego osushchestvleniya [A method to the disintegration of the mineral components of hydraulic fluid in terms of resonance acoustic phenomena in gidropotoke and geotechnological complex for its implementation]: Pat. 2506128 (RF). 2014.
 20. Khrunina N.P. Sposob struino-akusticheskoi dezintegratsii mineral'noi sostavlyayushchei gidrosmesi i gidrodinamicheskii generator akusticheskikh kolebaniy [A method the jet acoustic disintegration mineral components of hydraulic fluid and hydrodynamic acoustic waves generator]: Pat. 2506127 (RF). 2014.
 21. Khrunina N.P., Cheban A.Yu. Kontseptual'nyi podkhod k teoreticheskomu obosnovaniyu gidrodinamicheskoi dezintegratsii mineral'noi sostavlyayushchei gidrosmesi na primere predlagaemoi ustanovki. In: *Sovremennye innovatsionnye tekhnologii podgotovki inzhenernykh kadrov dlya gornoj promyshlennosti i transporta* [Conceptual approach to the theoretical substantiation of hydrodynamic disintegration of mineral components of hydraulic fluid on the example of the proposed installation. In: *Modern innovative technologies of training engineers for mining and transport*]. Ukraina, Dnepropetrovsk. 2015. No. 1 (2). P. 49—56.

ВЛИЯНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ДАВЛЕНИЯ В НАНОПУЗЫРЬКАХ НА ИХ ПРИЛИПАНИЕ К ЧАСТИЦАМ ПРИ ПЕННОЙ ФЛОТАЦИИ

Часть 5. Кривые растекания нанопузырьков на поверхности с различной смачиваемостью¹

© 2017 г. В.И. Мелик-Гайказян, В.С. Титов, Н.П. Емельянова, Д.В. Долженков

Юго-Западный государственный университет (ЮЗГУ), г. Курск

Статья поступила в редакцию 24.11.16 г., доработана 02.12.16 г., подписана в печать 15.02.17 г.

Для повышения точности полученных результатов сравниваются два метода исследования процессов смачивания и растекания на твердой подложке. В первом методе используются капли жидкости, а во втором — пузырьки. При растекании формы капель и пузырьков изменяются, и это количественно может быть оценено только посредством уравнения Лапласа, но применяется уравнение только в случае пузырьков (второй метод). Это исключает в случае первого метода контроль за чистотой поверхности растекающейся капли. Влияние микрозагрязнений на результаты рассматривается на основе прецизионных расчетов, проведенных для обоих методов. Рассчитаны кривые растекания нанопузырьков с начальными диаметрами 20 и 10 нм на подложках с различной смачиваемостью, причем смачиваемость оценивается не по числовой величине краевого угла, а по соответствующим ему легко реализуемым примерам таких подложек Γ , Φ и H_x , где x — доля поверхности под пузырьком, покрытая молекулами ионогенного собирателя: 0,8; 0,6; 0,4 и 0,2. Кривые растекания наглядно иллюстрируют диапазон возможного растекания нанопузырьков от предельного на подложке Γ до практически нулевого на подложке Φ , а также источники энергетического обеспечения процесса растекания и причины их истощения. Информативность кривых растекания обусловлена тем, что при их расчете применяются более десяти параметров пузырька и подложки. При использовании реагентов активация процесса флотации может распространяться на пузырьки большего размера.

Ключевые слова: нанопузырьки, уравнение Лапласа, поверхностное натяжение, краевой угол, смачиваемость твердой поверхности, сферичность капель и пузырьков, кривые растекания, подложка с предельной гидрофобностью, подложка с предельной гидрофильностью, подложка с неполной смачиваемостью.

Мелик-Гайказян В.И. — докт. хим. наук, проф., рук-ль лаборатории поверхностных явлений и флотации ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94). E-mail: vi.mg@yandex.ru.

Титов В.С. — докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой вычислительной техники ЮЗГУ (305040, г. Курск, ул. Челюскинцев, 19/2). E-mail: titov-kstu@rambler.ru.

Емельянова Н.П. — канд. хим. наук, доцент, сотр. лаборатории поверхностных явлений и флотации ЮЗГУ. E-mail: vi.mg@yandex.ru.

Долженков Д.В. — аспирант кафедры вычислительной техники ЮЗГУ. E-mail: dmitridolz@mail.ru.

Для цитирования: Мелик-Гайказян В.И., Титов В.С., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Часть 5. Кривые растекания нанопузырьков на поверхности с различной смачиваемостью // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 11–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-11-22.

Melik-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V.

The effect of capillary pressure in nanobubbles on their adherence to particles during froth flotation. Part 5. Curves of nanobubble spreading upon a surface with various wettability

For the purpose of improving the accuracy of obtained results, the paper compares two methods for studying wetting and spreading processes upon a solid substrate. The first method utilizes liquid droplets, and the second method utilizes bubbles. When spreading, the shape of droplets and bubbles changes, and this can be assessed quantitatively only by the Laplace equation, though the equation is applied only in the case of bubbles (the second method). For the first method, this excludes control over surface cleanliness of the spreading droplet. The effect of micropollution on the results is considered on the basis of precise calculations carried out for both methods. The paper calculates spreading curves for nanobubbles with initial diameters of 20 and 10 nm on substrates with different wettability, where the wettability is assessed not by the numerical value of the contact angle, but by easily realized samples of such

¹ Часть первая опубликована в [1], вторая — в [2], третья — в [3], четвертая — в [4].

substrates Γ , Φ and H_x corresponding to the contact angle, where x is the fraction of the surface under the bubble, covered with molecules of the ionogenic collector: 0,8; 0,6; 0,4, and 0,2. The spreading curves clearly illustrate the range of possible spreading of nanobubbles, from the limit spreading on the substrate Γ to practically zero spreading on the substrate Φ , as well as energy sources of the spreading process and causes of their depletion. The informational value of spreading curves is preconditioned by the fact that more than ten parameters of the bubble and the substrate are used in their calculation. When using reagents, activation of the flotation process can spread to larger bubbles.

Keywords: nanobubbles, Laplace equation, surface tension, contact angle, wettability of solid surface, sphericity of droplets and bubbles, spreading curves, substrate with ultimate hydrophobicity, substrate with limit hydrophilicity, substrate with imperfect wettability.

Melik-Gaikazyan V.I. — Dr. Sci. (Chem.), prof., head of the Laboratory of surface phenomena and flotation, South-West State University (SWSU) (305040, Russia, Kursk, 50 let Oktyabrya str., 94). E-mail: vi.mg@yandex.ru.

Titov V.S. — Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Department of computer science, SWSU (305040, Russia, Kursk, Chelyuskintsev str., 19/2). E-mail: titov-kstu@rambler.ru.

Emel'yanova N.P. — Cand. Sci. (Chem.), associate prof., Laboratory of surface phenomena and flotation, SWSU. E-mail: vi.mg@yandex.ru.

Dolzhenkov D.V. — graduate student, Department of computer science, SWSU. E-mail: dmitridolz@mail.ru.

Citation: Melik-Gaikazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyaniye kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'kakh na ikh prilipaniye k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 5. Krivye rastekaniya nanopuzyr'kov na poverkhnosti s razlichnoi smachivaemost'yu. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 11–22. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-11-22.

9. Смачивание и растекание

Оба явления тесно связаны между собой и служат темами многочисленных исследований. В одних для изучения смачивания и растекания по твердой подложке используются капли жидкости, а в других — пузырьки. Назовем их условно первым и вторым направлениями. Первому в Интернете посвящено значительно большее число статей с высоким индексом цитирования, причем в этих работах, например [5–10], обходятся без уравнения Лапласа, а также подчеркивается сферичность верхней поверхности используемых в них тонких капель жидкости. Рациональность этих трендов была проверена дополнительными расчетами (см. пп. 9.1; 9.2 и 9.3).

Рассмотрим поначалу смачивание. В обоих направлениях оно пока (см. п. 9.4) оценивается величиной краевого угла (θ), входящего в закон Юнга. На величину θ может влиять гистерезис смачивания и, как мы считаем, обычно неконтролируемое, но всегда возможное небольшое понижение поверхностного натяжения (σ) на поверхности пузырька или капли. Покажем это.

9.1. Влияние понижения σ на поверхности пузырька на величину краевого угла θ

На рис. 1 приведены фотографии двух пузырьков водорода, сидящих рядом на поверхности поляризованной ртути [11, с. 15] в условиях чистоты, которая не достижима в обычных измерениях. Углы θ у пузырьков равны 62° и 92° . Как объяснить разницу в 30° при полном отсутствии гистерезиса смачивания?

Однозначное решение вопроса возможно на основе расчета с применением уравнения Лапласа (1806 г.), преобразованного в 1855 г. по просьбе известного английского баллистика Ф. Башфорта знаменитым английским астрономом Дж.К. Адамсом для возможности его численного решения, т.е. получения таблиц типа таблиц Башфорта и Адамса (ТБА) [12]. С тех пор уравнение Лапласа обычно записывается [13–16] в таком преобразованном виде:

$$\frac{1}{\rho} + \frac{\sin \varphi}{x} = 2 + z\beta, \quad (1)$$

где

$$\beta = \delta g b^2 / \sigma. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) приняты следующие обозначения: x и z — координаты произвольной точки L на меридиональном контуре капли (пузырька); φ — угол между нормалью к контуру в т. L и осью симметрии капли; ρ — главный радиус кривизны

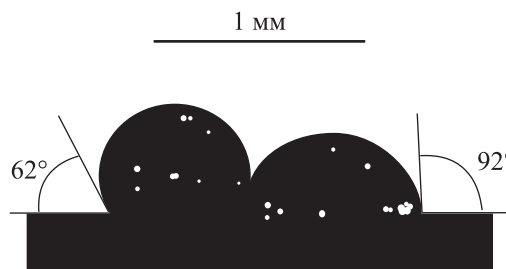


Рис. 1. Пузырьки водорода, сидящие на поверхности ртути с углами θ , равными 62° и 92° . Закону Юнга отвечает угол в 62°

контура капли в т. L ; β — коэффициент формы капли; δ — разность между плотностями жидкости и газа; b — радиус кривизны в куполе формы; g — ускорение свободного падения.

Все многообразие симметричных капель и пузырьков было разделено Адамсом на две группы:

1) лежащие капли (sessile drops) и тождественные им по форме плененные пузырьки (captive bubbles), находящиеся в жидкости под горизонтальной поверхностью;

2) висющие капли (pendent drops) и тождественные им по форме сидячие пузырьки (sessile bubbles), например, изображенные на рис. 1.

Символом формы лежащих капель является $+\beta$ (или $\beta > 0$), висячих — коэффициент $-\beta$ (или $\beta < 0$). Символ сферы в терминологии Адамса есть $\beta = 0$.

Формы лежащих капель впервые были изображены при демонстрации результатов экспериментальной проверки уравнения Лапласа в [12, рис. 2] путем сопоставления меридиональных контуров пяти лежащих капель ртути, имеющих экваториальные диаметры от 4,018 до 7,823 мм, с контурами, рассчитанными по уравнению Лапласа для форм β , найденных для этих капель ртути. Совпадение оказалось полным.

Надо заметить, что формы лежащих и висящих капель сильно отличаются друг от друга, хотя описываются одним и тем же уравнением. Различны

и алгоритмы численного решения уравнения для этих форм, разработанные и описанные также Адамсом [12].

Теперь обратимся к решению задачи, иллюстрируемой рис. 1.

В расчетах использовались 12-значные таблицы типа ТБА.

Форма сидячего пузырька, расположенного на рис. 1 слева, примерно равна $\beta = -1,5 \cdot 10^{-2}$, а форму правого пузырька определим по результатам проводимого расчета. Допустим, что к поверхности пузырька мигрировала частица микрозагрязнения и несколько понизила σ на ней. В соответствии с уравнением (2) форма β пузырька несколько увеличится по модулю, а он растечется (см. табл. 1, графа 2, строка 8). Из табл. 1 следует, что понижение σ всего на 0,0009 Н/м привело к росту θ на 30°!

Такое случалось и ранее. Исследователи получали углы θ , величина которых очень зависела от крупности пузырьков, использованных для оценки смачиваемости подложки. Это противоречило закону Юнга. В качестве доказательства его ошибочности они привели фотографии пузырьков в своем сенсационном докладе на Международном конгрессе в Лондоне [17]. Исследователи, да и читатели, не подозревали, что различие в углах θ обусловлено всего лишь неодинаковой величиной σ на поверхности их пузырьков.

Таблица 1

Расчет влияния понижения σ на поверхности пузырька водорода (см. рис. 1) на рост краевого угла θ

№ п/п	$-\beta \cdot 10^2$	σ , Н/м	θ , град	b , мм	P_k , Н/м ²	V_M , мм ³	$\Sigma P_k \Delta V_M$, Дж	Π_M , мм ²	$\Sigma \sigma \Delta \Pi_M$, Дж	a , мм	H , мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1,5	0,0730	62,0	0,3343	436,8	0,1318	—	1,043	—	0,5905	0,4959
2	1,5001	0,0729999	62,006	0,3343	436,8	0,1318	$1,948 \cdot 10^{-12}$	1,043	$2,756 \cdot 10^{-13}$	0,5906	0,4959
3	1,51	0,072993	62,583	0,3354	435,3	0,1322	$1,938 \cdot 10^{-10}$	1,044	$3,014 \cdot 10^{-11}$	0,5957	0,4945
4	1,6	0,072925	67,174	0,3451	422,7	0,1361	$1,856 \cdot 10^{-9}$	1,050	$4,91 \cdot 10^{-10}$	0,6367	0,4834
5	1,7	0,07285	71,329	0,3555	409,9	0,1404	$3,547 \cdot 10^{-9}$	1,060	$1,237 \cdot 10^{-9}$	0,6749	0,4737
6	2,0	0,07263	80,273	0,3850	377,3	0,1525	$7,838 \cdot 10^{-9}$	1,102	$4,241 \cdot 10^{-9}$	0,7612	0,4544
7	2,5	0,07225	89,634	0,4293	336,6	0,1710	$1,320 \cdot 10^{-8}$	1,180	$9,939 \cdot 10^{-9}$	0,8622	0,4365
8	2,7	0,07210	92,310	0,4457	323,5	0,1779	$1,492 \cdot 10^{-8}$	1,213	$1,225 \cdot 10^{-8}$	0,8951	0,4319
9	3,0	0,07188	95,814	0,4691	306,5	0,1878	$1,717 \cdot 10^{-8}$	1,260	$1,564 \cdot 10^{-8}$	0,9377	0,4262
Примечание. 1. Параметры пузырька, расположенного на рис. 1 слева: P_k — капиллярное давление; V_M — объем пузырька; $\Sigma P_k \Delta V_M$ — работа расширения газа в растекающемся пузырьке; Π_M — площадь боковой поверхности; $\Sigma \sigma \Delta \Pi_M$ — работа, потребляемая при растекании; a — диаметр периметра основания; H — высота. 2. Допускается, что начальное поверхностное натяжение $\sigma_0 = 0,0730$ Н/м понижается из-за микрозагрязнений, достигающих поверхности пузырька. 3. Результат расчета — понижение σ на 0,0009 Н/м привело к росту θ на 30°!											

Если в случае рис. 1 создать в ячейке разрежение, то левый пузырек, расширяясь, сохранит свой угол θ , поскольку он соответствует чистой поверхности и закону Юнга. Угол же у правого пузырька с раздуванием станет уменьшаться, так как с ростом объема увеличивается площадь его поверхности, уменьшается адсорбция микрозагрязнений и повышается σ . Отсюда выводы:

1) неконтролируемое небольшое понижение σ на поверхности пузырька может заметно повысить величину θ (см. табл. 1);

2) применение уравнения Лапласа и ТБА позволило объяснить причину кажущегося нарушения закона Юнга, рассчитать процесс растекания пузырька, указать источники энергетического обеспечения этого процесса и проследить последовательное изменение параметров пузырька при его растекании с учетом действия гравитационного поля Земли, которое уравнение учитывает;

3) во втором направлении (см. п. 9) вряд ли можно обойтись без уравнения Лапласа и таблиц типа ТБА, которые не сложно предварительно рассчитать с необходимой контролируемой точностью по методу Адамса.

9.2. Влияние понижения σ на поверхности капли воды на величину краевого угла θ

Расчеты, проведенные с использованием таблиц типа ТБА, но с положительным β , показали, что снижение σ на поверхности капли воды всего

на 0,001 Н/м может заметно изменить ее параметры, например уменьшить величину θ более чем на 2° (см. табл. 2). Поскольку загрязнения поверхности растекающейся капли никогда не исключены, то неизменность σ на ней всегда рационально контролировать. В противном случае у исследователя могут быть сомнения в точности получаемых им результатов. Вопрос лишь в том, возможен ли такой контроль в случае тонких плоских капель [5–10]. Использование уравнения Лапласа исключит такую неопределенность.

9.3. Пузырьки сферической формы в расчетах моделей пенной флотации

В простейшей статической модели пенной флотации между пузырьком и прилипшей частицей действуют три силы: капиллярные силы прилипания (F_1) и отрыва (F_3), а также гравитационная сила отрыва (q) (см. рис. 2):

$$F_1 = F_3 + q. \quad (3)$$

Рассчитаем силы F_1 и F_3 для случая, когда пузырек сферичен и его диаметр равен $2R$, капиллярное давление, согласно закону Лапласа, составляет

$$P_k = 2\sigma/R, \quad (4)$$

а краевой угол θ можно вычислить из соотношения

$$a/2 = R \sin \theta. \quad (5)$$

Таблица 2

Расчет влияния понижения σ на поверхности двух тонких капель воды на уменьшение краевого угла θ

№ п/п	$+\beta$	σ , Н/м	θ , град	b , мм	V_M , мм ³	P_M , мм ²	a , мм	$\pi a^2/4$, мм ²	H , мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	11,0	0,0730	15,00	9,052	2,058	14,98	4,332	14,74	0,2741
2	11,5	0,0728	14,78	9,243	—	15,13	4,354	14,89	0,2712
3	14,0	0,0725	13,78	10,177	—	15,84	4,461	15,63	0,2585
4	17,0	0,0720	12,90	11,176	—	16,57	4,566	16,37	0,2467
5	11,0	0,0730	20,00	9,052	5,467	24,13	5,465	23,45	0,4521
6	11,5	0,0728	19,71	9,243	—	24,36	5,493	23,70	0,4474
7	14,0	0,0725	18,41	10,177	—	25,48	5,628	24,88	0,4264
8	17,0	0,0720	17,24	11,176	—	26,66	5,760	26,06	0,4070
Примечание. 1. Параметры капли: V_M — объем; P_M — площадь криволинейной поверхности; $\pi a^2/4$ — площадь контакта капли с подложкой; H — высота. 2. Допускается, что начальное поверхностное натяжение $\sigma_0 = 0,0730$ Н/м понижается из-за микрозагрязнений, достигающих поверхности капли. 3. Результаты расчета — понижение σ на 0,001 Н/м привело к уменьшению θ более чем на 2° .									

Тогда

$$F_1 = \pi a \sigma \sin \theta = 2\pi R \sigma \sin^2 \theta, \quad (6)$$

а

$$F_3 = \frac{2\sigma}{R} \frac{\pi a^2}{4} = 2\pi R \sigma \sin^2 \theta, \quad (7)$$

т.е.

$$F_1 = F_3 \quad (8)$$

и для гравитационной силы q , выражающей вес частицы в воде, в уравнении (3) нет места.

Таким образом, допущение о сферичности пузырька автоматически переводит расчет в условия невесомости и делает его результаты для земных условий бесполезными.

Надо заметить, что в работах по флотации ранее часто допускали, что маленькие пузырьки сферичны лишь для того, чтобы легко было рассчитывать углы θ у периметра контакта прилипших к пузырьку частиц. Возникает вопрос — могут ли результаты таких работ быть полезными для исследования явлений, происходящих в гравитационном поле? Это относится и к работам [5—9], авторы которых используют плоские капли с якобы сферической верхней поверхностью, наивно полагая, что в этом случае они исключают или минимизируют дейст-

вие гравитации. Отметим, что гравитация ощущается на форме даже нанопузырьков, размер которых много меньше толщины их [5—10] плоских капель.

9.4. Расчет кривых растекания нанопузырьков на подложках с различной смачиваемостью

Самопроизвольное растекание нанопузырьков M , прилипших к твердой подложке, обусловлено высоким капиллярным давлением (P_k) в пузырьках. При растекании кривизна поверхности пузырька монотонно падает, уменьшается и P_k . Из-за этого растут объем (V_M) пузырька и диаметр (a) его основания. Так формируется представление о первой кривой растекания, выражающей работу расширения газа в растекающемся пузырьке: $\Sigma P_k \Delta V_M(a)$.

Величина работы расширения зависит не от смачиваемости подложки, а от частоты использования мантисс $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$, через которые последовательно проходит контур растекающегося пузырька при расчете кривых растекания [4, п. 8.2].

Работа расширения газа в растекающемся пузырьке является одним из энергетических источников, питающих процесс растекания нанопузырька. При растекании изменяется также площадь криволинейной поверхности пузырька (P_M) и площадь его контакта с подложкой (P_a), зависящая от ее смачиваемости. К площадям P_M и P_a вернемся после рассмотрения способа выражения смачиваемости подложек.

Смачиваемость поверхности подложек рационально классифицировать не по числовой величине краевого угла θ (см. п. 9), а по степени их обводненности, идентифицируя их с примерами подложек Φ, Γ и H_x , рассмотренных ранее [3, п. 7; 18]. Поясним это.

Подложка Φ предельно гидрофильна и соответствует случаю, когда под прилипшим к ней пузырьком M находится поляризованная поверхность ртути с прослойкой из молекул воды при потенциале ϕ , близком к началу электролиза, когда пузырек еще может прилипнуть к ней точно, но растечься по ней не может, и потому флотация из-за этого практически невозможна. Величину σ на поверхности прослойки примем такой же, как и на поверхности пузырька M , хотя она должна быть несколько больше, чтобы вогнутая поверхность пузырька не «отсосала» воду из плоской прослойки под пузырьком. Термодинамические свойства

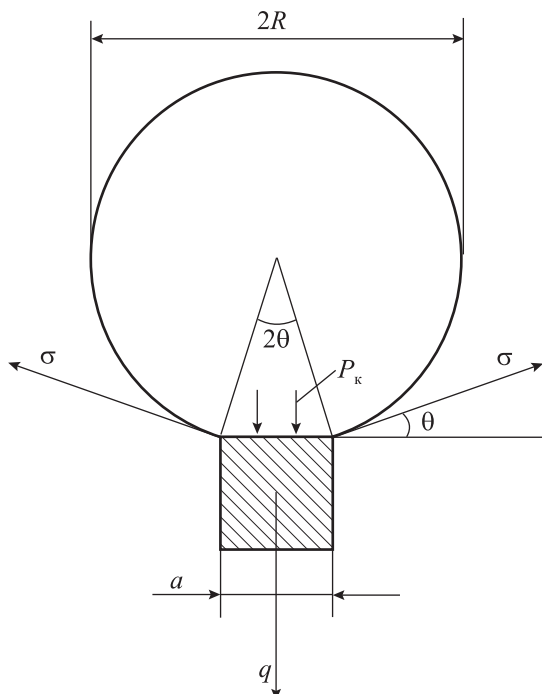


Рис. 2. Структурный элемент пенной флотации. Схема «частица-пузырек»

этой прослойки были рассмотрены А.Н. Фрумкин [19, 20]. С простыми поясняющими схемами качественная сторона этой работы приведена в [11, с. 12–14].

Подложка Γ соответствует незаряженной поверхности ртути в электрокапиллярном максимуме ($\epsilon = 0$, где ϵ — удельный заряд), поверхность предельно гидрофобна, и капля неполярной органической жидкости растекается по ней (между ртутью и водным раствором электролита) до угла $\theta \rightarrow 180^\circ$ [18], знаменуя то, что эти фазы практически никак не взаимодействуют между собой. Это — экспериментальный факт. Поэтому при $\epsilon = 0$ водной прослойки под прилипшим пузырьком M вообще нет. Если бы она была, то распалась бы на мелкие, не связанные между собой капельки воды. В связи с этим площадь P_a на подложке Γ в расчете энергии растекания учитывать не следует.

Расчеты показывают, что при растекании нанопузырька его криволинейная поверхность P_M поначалу сокращается, т.е. ΔP_M имеет отрицательный знак. Уменьшение площади криволинейной

поверхности пузырька P_M на подложке Γ не компенсируется ростом ΔP_a , поскольку площадь P_a не должна учитываться.

Таким образом, сокращение площади боковой поверхности нанопузырька является мощным источником энергии, питающим процесс его растекания по подложке Γ на начальном этапе. Далее растекание пузырька энергетически обеспечивается работой расширения газа в нем.

Подложка H_x обладает смачиваемостью, промежуточной между смачиваемостью подложек Φ и Γ . При расчете поверхностной энергии пузырька учитываются площадь криволинейной поверхности P_M и доля площади P_a , пропорциональная $(1 - x)$.

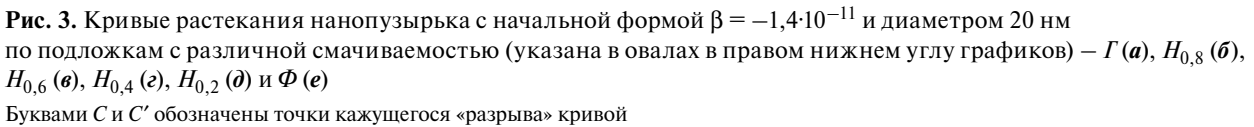
Подложки Φ и Γ нужны для оценки возможности или невозможности отдельных допущений при разработке методики расчета кривой растекания на подложке H_x с неполной смачиваемостью. Заметим, что основная масса частиц, поступающих на флотацию для разделения, обладает именно поверхностью типа H_x .

Таблица 3

Теоретический расчет кривых растекания нанопузырька с начальной формой $\beta = -1,4 \cdot 10^{-11}$ и $d_e = 20$ нм при $\sigma = 0,070$ Н/м по подложкам Γ , Φ и H_x

№ п/п	$-\beta \cdot 10^{11}$	$a, 10^{-8}$ м	$\Sigma P_K \Delta V_M, 10^{-17}$ Дж	$\Sigma \sigma [\Delta P_M + (1 - x) \Delta P_a], 10^{-17}$ Дж						$K_a = a_n/a_1$	$K_\theta = \theta_n/\theta_1$	θ , град
				$x = 1,0$	$x = 0,8$	$x = 0,6$	$x = 0,4$	$x = 0,2$	$x = 0$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1,40	$7,00 \cdot 10^{-6}$										$3,72 \cdot 10^{-4}$
2	1,400001	0,0860	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$-4,12 \cdot 10^{-3}$	$-3,31 \cdot 10^{-3}$	$-2,50 \cdot 10^{-3}$	$-1,68 \cdot 10^{-3}$	$-8,68 \cdot 10^{-4}$	$-5,45 \cdot 10^{-5}$	11800	6600	2,47
3	1,4001	0,2783	$2,09 \cdot 10^{-4}$	-0,0422	-0,0337	-0,0252	-0,01669	$-8,17 \cdot 10^{-3}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$	38100	21500	8,00
4	1,41	0,8697	0,0208	-0,3748	-0,2917	-0,2085	-0,1253	-0,0422	0,0411	119000	69100	25,68
5	1,45	1,2809	0,1023	-0,7010	-0,5206	-0,3402	-0,1598	0,0628	0,2011	175300	105000	39,00
6	1,5	1,5083	0,2009	-0,8566	-0,6064	-0,3563	0,0537	0,1862	0,3942	206400	125900	46,77
7	1,6	1,7744	0,3871	-0,9656	-0,6194	0,0830	0,2327	0,4613	0,7654	242800	150900	56,09
8	1,8	2,0871	0,7225	0,0317	0,1645	0,3803	0,6627	1,0241	1,4609	285600	180300	67,01
9	2,0	2,2992	1,0234	0,1709	0,4059	0,7240	1,1088	1,5724	2,1116	314600	199500	74,13
10	2,5	2,6639	1,6425	0,6528	1,0870	1,6041	2,1879	2,8506	3,5888	364600	229800	85,40
11	3,0	2,9239	2,1535	1,1745	1,7683	2,4452	3,1888	4,0112	4,9091	400100	249100	92,55
12	4,0	3,3062	2,9391	2,1813	3,0370	3,9758	4,9812	6,0655	7,2253	452500	273800	101,7
13	5,0	3,6014	3,5582	3,1221	4,2021	5,3650	6,5946	7,9031	9,2871	492900	289600	107,6
14	6,0	3,8389	4,0692	3,9834	5,2576	6,6149	8,0388	9,5416	11,120	525400	301200	111,9
15	8,0	4,2213	4,8549	5,5395	7,1526	8,8487	10,6120	12,4530	14,370	577700	317400	117,9
				Γ	H_x				Φ			

Примечание. 1. Смачиваемость поверхности в графах 5 и 10 соответствует подложкам Γ и Φ , а в графах 6–9 — подложкам H_x .
2. Сплошная ступенчатая линия ограничивает область безусловного растекания пузырька по подложке, а пунктирная — область энергетически невозможного растекания (пояснения см. в тексте статьи).



В связи с изложенным и в зависимости от смачиваемости подложек вторая кривая растекания может быть представлена следующими соотношениями:

а) на предельно гидрофобной подложке Γ

$$-\Sigma\sigma\Delta\Pi_M(a) \text{ и } +\Sigma\sigma\Delta\Pi_M(a);$$

б) на предельно гидрофильной подложке Φ

$$\Sigma\sigma[\Delta\Pi_M + \Delta\Pi_a](a);$$

в) на подложке с неполной смачиваемостью H_x

$$\Sigma\sigma[\Delta\Pi_M + (1 - x)\Delta\Pi_a](a).$$

В табл. 3 приведены результаты расчета кривых растекания для пузырька диаметром 20 нм на подложках с различной смачиваемостью. Расчет проведен по методике [4, п. 8.2]. Внизу, в последней строке табл. 3 в овалах указан тип смачиваемости подложек. Ступенчатой сплошной линией ограничена область, в которой убыль энергии при растекании приведена со знаком минус. Это область безусловного растекания. А ступенчатой пунктирной линией, расположенной ниже, ограничена область энергий, в которой растекание невозможно,

поскольку необходимая для этого энергия у пузырька превышает энергию, получаемую в результате работы расширения газа в растекающемся пузырьке (см., например, графы 4 и 5, строки 14 и 15).

На рис. 3 приведены кривые растекания, построенные по данным табл. 3. Их две. Одна кривая: $\Sigma P_K \Delta V_M(a)$ — показывает работу расширения газа в растекающемся пузырьке. Форма кривой и ее положение на всех графиках рис. 3 неизменны, и она является своеобразным репером, иллюстрирующим перемещение снизу вверх второй кривой растекания: $\Sigma\sigma[\Delta\Pi_M + (1 - x)\Delta\Pi_a](a)$, связанной с изменениями площади криволинейной поверхности (Π_M) растекающегося пузырька и площади подложки (Π_a) в зависимости от ее смачиваемости.

Вторая кривая в своей средней части как бы терпит «разрыв», поскольку площадь боковой поверхности пузырька перестает сокращаться ($-\Delta\Pi_M$) и начинает расти ($+\Delta\Pi_M$). Точка «разрыва» по мере гидрофилизации подложки также сдвигается влево, а «разрыв» уменьшается, поскольку гидрофилизация подложки увеличивает учитываемую в расчете площадь Π_a и ее прирост ($+\Delta\Pi_a$) компенсирует поначалу частичную убыль ($-\Delta\Pi_M$).

Таблица 4

Теоретический расчет кривых растекания нанопузырька с начальной формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-12}$ и $d_e = 10$ нм при $\sigma = 0,070$ Н/м по подложкам Γ , Φ и H_x

№ п/п	$-\beta \cdot 10^{12}$	$a, 10^{-8}$ м	$\Sigma P_K \Delta V_M, 10^{-17}$ Дж	$\Sigma\sigma[\Delta\Pi_M + (1 - x)\Delta\Pi_a], 10^{-17}$ Дж						$K_a = a_n/a_1$	$K_\theta = \theta_n/\theta_1$	θ , град
				$x = 1,0$	$x = 0,8$	$x = 0,6$	$x = 0,4$	$x = 0,2$	$x = 0$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	3,50	$2,65 \cdot 10^{-6}$										$2,29 \cdot 10^{-4}$
2	3,500001	0,0349	$2,09 \cdot 10^{-7}$	$-6,72 \cdot 10^{-4}$	$-5,38 \cdot 10^{-4}$	$-4,04 \cdot 10^{-4}$	$-2,70 \cdot 10^{-4}$	$-1,37 \cdot 10^{-4}$	$-2,65 \cdot 10^{-6}$	13200	8700	2,00
3	3,5001	0,1109	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$-6,73 \cdot 10^{-3}$	$-4,84 \cdot 10^{-3}$	$-4,02 \cdot 10^{-3}$	$-2,67 \cdot 10^{-3}$	$-1,31 \cdot 10^{-3}$	$4,24 \cdot 10^{-5}$	41800	27800	6,37
4	3,51	0,3478	$2,09 \cdot 10^{-3}$	-0,0624	-0,04853	-0,03577	-0,02247	-9,17 $\cdot 10^{-3}$	$4,14 \cdot 10^{-3}$	131100	88600	20,32
5	3,55	0,5145	0,01037	-0,12510	-0,09546	-0,06689	-0,03779	$4,83 \cdot 10^{-4}$	0,02042	193900	134000	30,72
6	3,6	0,6074	0,02059	-0,16243	-0,12132	-0,08130	-0,04073	0,00900	0,04040	228900	160500	36,79
7	3,8	0,7872	0,05969	-0,22319	-0,15452	-0,08692	0,02195	0,05853	0,11750	296700	214000	49,07
8	4,0	0,8872	0,09681	-0,24142	$1,88 \cdot 10^{-4}$	0,01860	0,05897	0,11395	0,19134	334300	244600	56,09
9	4,2	0,9600	0,13215	-0,24404	0,01234	0,04553	0,10067	0,17043	0,26259	361800	266900	61,20
10	4,5	1,0435	0,18186	0,01057	0,04132	0,09292	0,16647	0,25465	0,36522	393300	292300	67,01
11	5,0	1,1496	0,25709	0,04535	0,10168	0,17886	0,27798	0,39173	0,52788	433200	323300	74,13
12	6,0	1,3008	0,38483	0,09495	0,23736	0,35527	0,49512	0,64959	0,82647	490200	364600	83,59
13	7,0	1,4142	0,49358	0,19869	0,37497	0,52674	0,70047	0,88881	1,09956	532900	392500	90,00
14	8,0	1,5062	0,58827	0,30281	0,50863	0,68994	0,89321	1,11110	1,35138	567600	413400	94,80
				Γ	H_x				Φ			

Примечание. 1. Смачиваемость поверхности в графах 5 и 10 соответствует подложкам Γ и Φ , а в графах 6–9 — подложкам H_x .
2. Сплошная ступенчатая линия ограничивает область безусловного растекания пузырька по подложке, а пунктирная — область энергетически невозможного растекания (пояснения см. в тексте статьи).

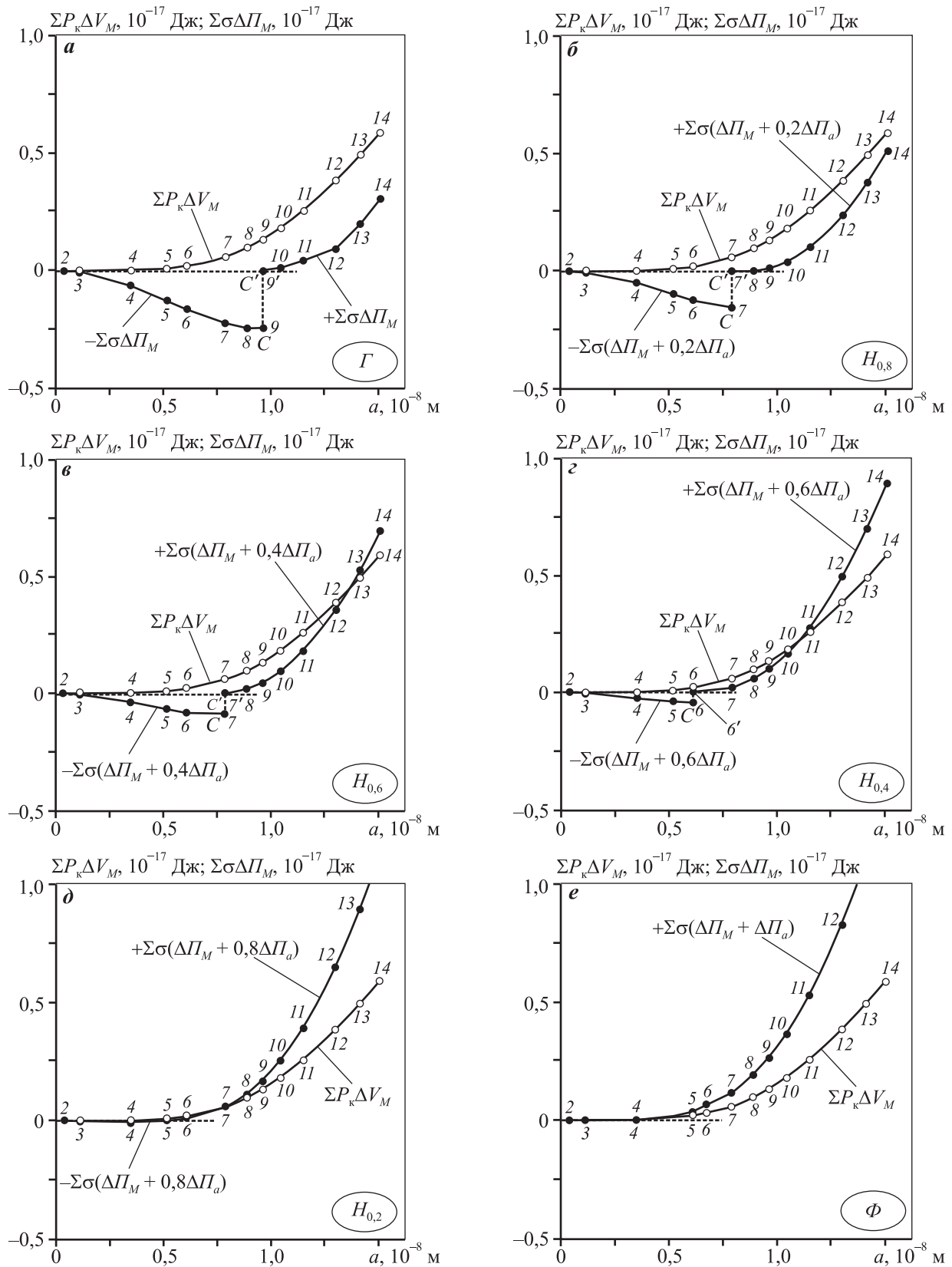


Рис. 4. Кривые растекания нанопузырька с начальной формой $\beta = -3,5 \cdot 10^{-12}$ и диаметром 10 нм по подложкам с различной смачиваемостью (указана в овалах в правом нижнем углу графиков) – Γ (а), $H_{0,8}$ (б), $H_{0,6}$ (в), $H_{0,4}$ (г), $H_{0,2}$ (д) и Φ (е)

На подложке Γ кривые растекания пересекаются между точками 14 и 15 (на рис. 3, а эти точки не попали, но они приведены в табл. 3, строках 14 и 15, графах 4 и 5).

С гидрофилизацией поверхности и переходом от подложки Γ к подложке H_x точка пересечения кривых перемещается влево. Так, на рис. 3, б это т. 12, на рис. 3, в — т. 10 и далее — тт. 8, 5, 2. Точка 2 соответствует началу раздвоения кривых растекания.

Таким образом, кривые растекания, во-первых, демонстрируют возможный диапазон растекания — на подложке Γ он максимален и простирается от т. 2 до т. 14, а на подложке Φ практически сводится к окрестности точки 2, и, во-вторых, иллюстрируют не только источники энергетического обеспечения процесса растекания, но и причины его энергетического ограничения (абсцисса точки пересечения кривых).

В табл. 4 приведены результаты расчета кривых растекания для пузырька с начальным диаметром 10 нм, а соответствующие им графики изображены на рис. 4.

Поскольку пузырьки диаметром в 20 и 10 нм различаются по своему размеру в 2 раза, то для возможности сопоставления кривых растекания рационально масштаб по оси абсцисс (a) увеличить для меньшего пузырька в 2 раза, а по оси ординат — в 4 раза, так как энергетически начальное растекание нанопузырька обусловлено некоторым сокращением площади его боковой поверхности.

Сопоставление кривых растекания на рис. 3 и 4 показало практически их тождественность.

9.5. Познавательная сущность кривых растекания нанопузырьков

Кривые растекания нанопузырьков на твердых подложках с различной смачиваемостью сделали «зримыми» механизм, причину и селективность действия микропузырьков (нанопузырьков) при разделении минералов в процессах Бессель, Эльмора и Поттера-Дельпра на заре возникновения и развития пенной флотации [21, 22].

1. Механизм действия нанопузырьков в названных процессах заключается в том, что, прилипнув к частицам, они должны обязательно растечься, чтобы на их увеличенном периметре могли закрепиться коалесцирующие с ними крупные пузырьки, и реализовать флотацию частиц.

2. Причиной растекания нанопузырьков является высокое капиллярное давление (P_k) газа в них. Положительное влияние P_k на процесс флотации

показано при расчетах как кривых растекания, так и перехода свободного пузырька в прилипший пузырек [3].

3. Селективность действия нанопузырьков следует из различия форм кривых растекания, рассчитанных на подложках с различной смачиваемостью и подтвержденных результатами процессов названных выше авторов.

Практика использования вышеуказанных процессов показывает, что кривые растекания нанопузырьков имеют перспективу применения с целью повышения эффективности и экономичности процесса пенной флотации. Это может состоять, например, в целенаправленном использовании собирательных свойств нанопузырьков при пенной флотации.

Выводы

1. Показано, что при исследовании процессов смачивания и растекания рационально не пренебрегать возможностями, связанными с уравнением Лапласа и его производными.

2. Рассмотрены первые результаты применения рассчитанных кривых растекания нанопузырьков на твердых подложках с различной смачиваемостью.

Литература

1. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 1 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 1. С. 3—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-1-3-12>.
2. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Влияние капиллярного давления в пузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 2 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2013. No. 3. С. 7—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-3-7-12>.
3. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 3 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2014. No. 3. С. 3—10. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2014-3-3-10>.
4. Мелик-Гайказян В.И., Титов В.С., Емельянова Н.П., Долженков Д.В. Влияние капиллярного давления в нанопузырьках на их прилипание к частицам при пенной флотации. Ч. 4. Растекающиеся нанопу-

- зырьки — природные фракталы // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 4—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-4-12>.
5. Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E. Wetting and spreading // *Rev. Modern Phys.* 2009. Vol. 81. No. 2. P. 739—805. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.739> (дата обращения: 24.10.2016).
 6. Chen J.D. Experiments on a spreading drop and its contact angle on a solid // *J. Colloid Interface Sci.* 1988. Vol. 122. No. 1. P. 60—72. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979788902871> (дата обращения: 24.10.2016).
 7. De Gennes P.G. Wetting: statics and dynamics // *Rev. Modern Phys.* 1985. Vol. 57. No. 3. P. 827—863. URL: <http://www.physics.uci.edu/~taborek/publications/other/deGennesWettingReview.pdf> (дата обращения: 24.10.2016).
 8. De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quéré D. Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. Springer Science & Business Media, 2013. URL: <http://tocs.ulb-tu-darmstadt.de/114142769.pdf> (дата обращения: 24.10.2016).
 9. Starov V.M., Velarde M.G., Radke C.J. Wetting and spreading dynamics. CRC press, 2007. Vol. 138. URL: <https://scholar.google.ru/scholar?hl=ru&q=+++Starov+V.+M.%2C+Velarde+M.+G.%2C+Radke+C.+J.+Wetting+and+spreading+dynamics.+%E2%80%93+CRC+press%2C+2007.+%E2%80%93+D0%A2.+138.&btnG=> (дата обращения: 27.10.2016).
 10. Yuan Y., Lee T.R. Contact angle and wetting properties // *Surf. Sci. Techniq.* Springer Berlin Heidelberg, 2013. P. 3—34. URL: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-34243-1_1#page-1 (дата обращения: 27.10.2016).
 11. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П. Конкурирующие представления в работах по пенной флотации и перспективы их применения для подбора реагентов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2007. No. 4. С. 4—21.
 12. Bashforth F., Adams J.C. An attempt to test the theories of capillary action: by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. Cambridge: University Press, 1883.
 13. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.-Л.: Гостехиздат, 1947. URL: <http://libarch.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/79566> (дата обращения: 27.10.2016).
 14. Adam N.K. The physics and chemistry of surfaces. N.Y.: Dover Publications, 1968.
 15. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. URL: <http://ir.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/62612/> (дата обращения: 27.10.2016).
 16. Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces // *Phys. Chem. Surf.* John Wiley & Sons, 1976. URL: http://eknigi.org/estestvennye_nauki/100193-physical-chemistry-of-surfaces.html (дата обращения: 27.10.2016).
 17. Leja J., Poling G.W. On the interpretation of contact angle // *Proc. 5-th Mineral Processing Congress.* London: IMM, 1960. P. 325—336.
 18. Фрумкин А.Н., Городецкая А.В., Кабанов Б.Н., Некрасов Н.И. Электрокапиллярные явления и смачиваемость металлов электролитами // *Журн. физ. химии.* 1932. Т. 3. No. 5—6. С. 351—367.
 19. Фрумкин А.Н. Об явлениях смачивания и прилипания пузырьков. I // *Журн. физ. химии.* 1938. Т. 12. No. 4. С. 337—345.
 20. Frumkin A.N. Über die Erscheinungen der Benetzung und des Anhaftens von Bläschen. I // *Acta Physicochim. URSS.* 1938. Vol. 9. P. 313—326.
 21. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. London: The Mining Magazine. 1916.
 22. Сазерленд К.Л., Уорк И.В. Принципы флотации. М.: Металлургиздат, 1958.

References

1. Melik-Gaykazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 1 [Influence effect of capillary pressure in bubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 1]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2013. No. 1. P. 3—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-1-3-12>.
2. Melik-Gaykazyan V.I., Emel'yanova N.P., Yushina T.I. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v puzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 2 [Influence effect of capillary pressure in bubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 2]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2013. No. 3. P. 7—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2013-3-7-12>.
3. Melik-Gaykazyan V.I., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 3 [Influence effect of capillary pressure in bubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 3]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya.* 2014. No. 3. P. 3—10. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2014-3-3-10>.
4. Melik-Gaykazyan V.I., Titov V.S., Emel'yanova N.P., Dolzhenkov D.V. Vliyanie kapillyarnogo davleniya v nanopuzyr'kakh na ikh prilipanie k chastitsam pri pennoi flotatsii. Chast' 4. Rastekayushchiesya nanopuzyr'ki — prirodnye fraktaly [Influence effect of capillary pres-

- sure in bubbles upon their adhesion to particles at froth flotation. Pt. 4. Spreading nanobubbles — natural fractals]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 4—12. URL: <http://dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-4-12>.
5. Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J., Rolley E. Wet-ting and spreading. *Rev. Modern Phys.* 2009. Vol. 81. No. 2. P. 739—805. URL: <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.739> (accessed: 24.10.2016).
 6. Chen J.D. Experiments on a spreading drop and its contact angle on a solid. *J. Colloid Interface Sci.* 1988. Vol. 122. No. 1. P. 60—72. URL: <http://www.science-direct.com/science/article/pii/0021979788902871> (ac-cessed: 24.10.2016).
 7. De Gennes P.G. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mo-derm Phys.* 1985. Vol. 57. No. 3. P. 827—863. URL: <http://www.physics.uci.edu/~taborek/publications/other/de-GennesWettingReview.pdf> (accessed: 24.10.2016).
 8. De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quéré D. Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. *Springer Science & Business Media*, 2013. URL: <http://tocs.ulb.tu-darmstadt.de/114142769.pdf> (accessed: 24.10.2016).
 9. Starov V.M., Velarde M.G., Radke C.J. Wetting and spread-ing dynamics. *CRC press*, 2007. Vol. 138. URL: <https://scholar.google.ru/scholar?hl=ru&q=+++Starov+V.+M.%2C+Velarde+M.+G.%2C+Radke+C.+J.+Wet-ting+and+spreading+dynamics.+%E2%80%93+CRC+-+press%2C+2007.+%E2%80%93+D0%A2.+138.&btnG=> (accessed: 27.10.2016).
 10. Yuan Y., Lee T.R. Contact angle and wetting proper-ties. *Surf. Sci. Techniq.* Springer Berlin Heidelberg, 2013. P. 3—34. URL: http://link.springer.com/chap-ter/10.1007/978-3-642-34243-1_1#page-1 (accessed: 27.10.2016).
 11. Melik-Gaykazyan V.I., Emel'yanova N.P. Konkuri-ruyushchie predstavleniya v rabotakh po pennoi flotatsii i perspektivy ikh primeneniya dlya podbora reagentov [Com-petitive representations in studies on froth flotation and prospects of their application for selection of reagents]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2007. No. 4. P. 4—21.
 12. Bashforth F., Adams J.C. An attempt to test the theories of capillary action: by comparing the theoretical and mea-sured forms of drops of fluid. Cambridge: University Press, 1883.
 13. Adam N.K. Fizika i khimiya poverkhnostei [Physics and chemistry of surfaces]. Moscow-Leningrad: Gostekh-izdat, 1947. URL: <http://libarch.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/79566> (accessed: 27.10.2016).
 14. Adam N.K. The physics and chemistry of surfaces. N.Y.: Dover Publications, 1968.
 15. Adamson A. Fizicheskaya khimiya poverkhnostei [Phy-sical chemistry of surfaces]. Moscow: Mir, 1979. URL: <http://ir.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/62612/> (acce-ssed: 27.10.2016).
 16. Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. *Phys. Chem. Surf.* John Wiley & Sons, 1976. URL: http://eknigi.org/estestvennye_nauki/100193-physical-chemistry-of-sur-faces.html (accessed: 27.10.2016).
 17. Leja J., Poling G.W. On the interpretation of contact angle. In: *Proc. 5-th Mineral Processing Congress*. London: IMM, 1960. P. 325—336.
 18. Frumkin A.N., Gorodetskaya A.V., Kabanov B.N., Nekra-sov N.I. Elektrokapillyarnye yavleniya i smachivaemost' metallov elektrolitami [Electrocapillary phenomena and wettability of metals with electrolytes]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1932. Vol. 3. No. 5—6. P. 351—367.
 19. Frumkin A.N. Ob yavleniyakh smachivaniya i prilipaniya puzyr'kov. I [About the phenomena of wetting and adhe-sion of bubbles]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1938. Vol. 12. No. 4. P. 337—345.
 20. Frumkin A.N. Über die Erscheinungen der Benetzung und des Anhaftens von Bläschen. I. *Acta Physicochim.* URSS. 1938. Vol. 9. P. 313—326.
 21. Hoover T.J. Concentrating ores by flotation. 3-rd ed. Lon-don: The Mining Magazine, 1916.
 22. Sutherland K.L., Wark I.W. Principles of flotation. Mel-bourne: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1955.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФАТИЗИРОВАННЫХ ОГАРКОВ ОБЖИГА МЕДНО-ЦИНКОВЫХ ПРОМПРОДУКТОВ

© 2017 г. А.М. Паньшин, С.В. Мамяченков, Д.Л. Тропников, О.С. Анисимова, Д.А. Рогожников

ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма
Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
ОАО «Святогор», г. Красноуральск

Статья поступила в редакцию 12.12.16 г., подписана в печать 09.03.17 г.

Представлены результаты анализа термодинамических характеристик и исследования кинетических закономерностей процесса выщелачивания нового вида сульфатизированных медно-цинковых промпродуктов, получаемых при выводе сульфидных материалов, не поддающихся эффективной селекции методом флотации. При анализе кинетических кривых установлено, что при любой концентрации кислоты в диапазоне 0–20 г/дм³ скорость реакции резко отличается в начальный момент времени (30 мин) и последующий период. В первоначальный момент скорость контролируется только внешней диффузией, а по истечении 30 мин процесса начинают проявляться кинетические затруднения. Определены порядки реакций выщелачивания огарка: $1,0 \pm 0,1$ по меди, $0,87 \pm 0,1$ по цинку, $0,56 \pm 0,1$ по железу. Результаты расчета кажущейся константы скорости реакции выщелачивания показали слабую зависимость ее от температуры, что хорошо коррелирует с данными термодинамического анализа.

Ключевые слова: сульфатизированный медно-цинковый промпродукт, серно-кислотное выщелачивание, термодинамические характеристики, кинетика.

Паньшин А.М. — докт. техн. наук, техн. директор ООО «УГМК-Холдинг» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский пр-т, 1). E-mail: info@ugmk.com.

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

Тропников Д.Л. — директор ОАО «Святогор» (624330, Свердловская обл., г. Красноуральск, ул. Кирова, 2). E-mail: tdl@svg.ru.

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

Рогожников Д.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры МТЦМ УрФУ. E-mail: darogozhnikov@yandex.ru.

Для цитирования: Паньшин А.М., Мамяченков С.В., Тропников Д.Л., Анисимова О.С., Рогожников Д.А. Исследование закономерностей процесса выщелачивания сульфатизированных огарков обжига медно-цинковых промпродуктов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 23–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-23-30.

Panshin A.M., Mamyachenkov S.V., Tropnikov D.L., Anisimova O.S., Rogozhnikov D.A.

Research of regularities of leaching the sulfated cinders obtained during roasting of copper-zinc middlings

The paper presents results obtained in the analysis of thermodynamic properties and research findings on kinetic regularities of the leaching process of a new type of sulfated copper-zinc middlings formed when removing sulfide materials which cannot be effectively filtered out by flotation. Analysis of kinetic curves shows that for any acid concentration in the range of 0–20 g/dm³, the reaction rate at the start time (30 min) differs markedly from the subsequent period. At the start time the rate is controlled only by external diffusion, and after 30 minutes of the process time the kinetic hindrances begin to occur. The paper determines the order of cinder leaching reactions: $1,0 \pm 0,1$ for copper, $0,87 \pm 0,1$ for zinc, $0,56 \pm 0,1$ for iron. The results of calculating the apparent leaching reaction rate constant showed its weak temperature dependence, which correlates well with thermodynamic analysis data.

Keywords: sulfated copper-zinc middlings, sulfuric acid leaching, thermodynamic properties, kinetics.

Panshin A.M. — Dr. Sci. (Tech.), technical director of LLC «UMMC-Holding» (624091, Russia, Sverdlovsk region, Pyshma, Uspenskii av., 1). E-mail: info@ugmk.com.

Mamyachenkov S.V. — Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals (MHNFM), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: svmamachenkov@yandex.ru.

Tropnikov D.L. — director of JCS «Svyatogor» (624330, Russia, Sverdlovsk region, Krasnoural'sk, Kirov str., 2). E-mail: tdl@svg.ru.

Anisimova O.S. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of MHNFM, UrFU. E-mail: osanis@mail.ru.

Rogozhnikov D.A. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of MHNFM, UrFU. E-mail: darogozhnikov@yandex.ru.

Citation: Panshin A.M., Mamyachenkov S.V., Tropnikov D.L., Anisimova O.S., Rogozhnikov D.A. Issledovanie zakonomeirnostei protsessa vyshchelachivaniya sul'fatizirovannykh ogarkov obzhiga medno-tsinkovykh promproduktov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 23–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-23-30.

Введение

Традиционные методы флотоселекции при переработке трудновскрываемого полиметаллического сырья не обеспечивают достаточную степень разделения и количественное извлечение сульфидов цветных металлов, что сопровождается значительными потерями ценных компонентов — до 35 % Cu, до 40 % Zn, до 50 % Pb, до 50 % редких и благородных металлов [1, 2]. При этом качество полученных концентратов зачастую не соответствует требованиям, предъявляемым к ним на последующих стадиях металлургической переработки [3, 4].

Для обеспечения высоких показателей процесса при разделении коллективных концентратов на медные и цинковые (свинцовые) применяют способы вывода из цепочки обогащения, в определенных узлах технологической схемы, небольших объемов коллективных промпродуктов, представляющих собой сложные сульфидные соединения, не разделяемые флотацией. Неоднократные попытки вовлечь подобные отходы в цикл металлургического производства успеха не имели, так как низкое содержание ценных компонентов в подобном сырье не позволяет перерабатывать его традиционными способами по экономическим соображениям.

Одним из перспективных направлений переработки сульфидных промпродуктов обогащения является комбинированная технология, включающая пирометаллургическую подготовку сырья (обжиг), выщелачивание получаемого огарка и извлечение цветных металлов из раствора гидрометаллургическими методами [5–8].

Для перевода извлекаемых металлов в водорастворимые сульфаты, а железа — в нерастворимые в воде оксиды используют сульфатирующий обжиг. Формирование устойчивых сульфатов при этом происходит через стадию образования оксидов, которые могут существовать только после окисления основной части сульфидов до сложных оксосульфатных фаз [9, 10].

Выщелачивание такого огарка позволяет отделить в виде твердого остатка большую часть присутствующего в исходном сырье железа, а из раствора — выделить цветные металлы или их соединения.

В данной работе исследовали выщелачивание огарка (%: 6,73 Cu, 15,84 Zn, 31,1 S, 34,32 Fe, 0,29 Pb, 1,3 г/т Au, 79,4 г/т Ag), полученного в результа-

те сульфатирующего обжига (560 °С, 2 ч) полиметаллического сульфидного медно-цинкового промпродукта.

Термодинамические расчеты

По результатам рентгенофазового анализа идентифицированы основные фазы, присутствующие в промпродукте, представляющие собой оксиды, сульфаты, смешанные оксосульфатные

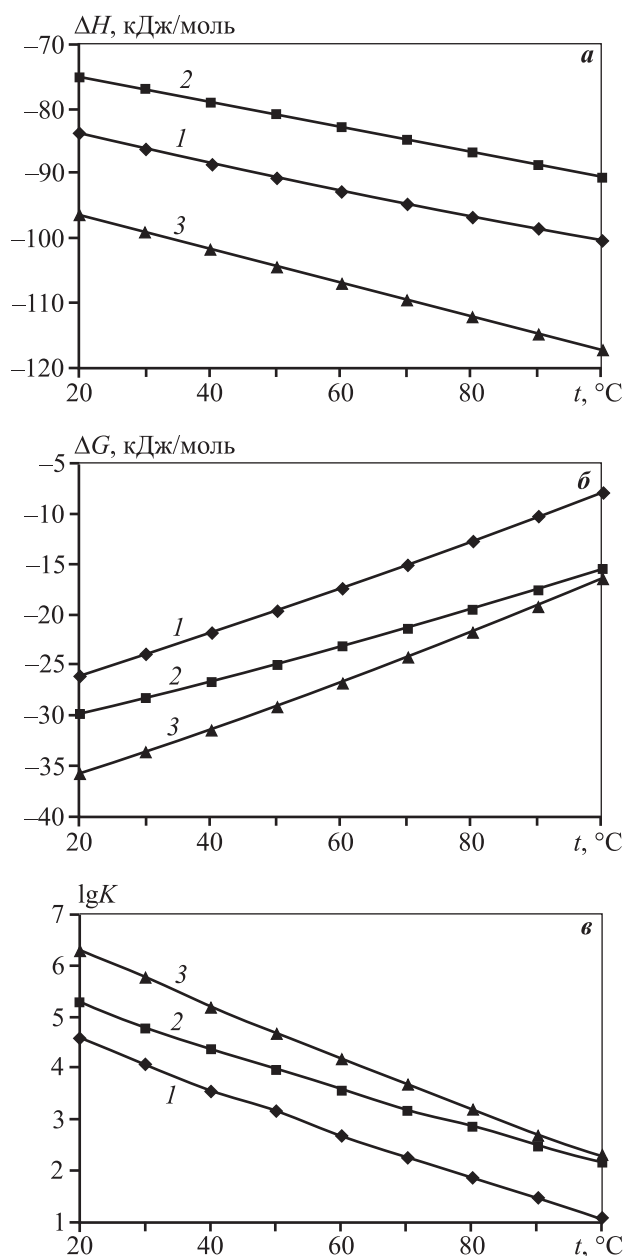


Рис. 1. Изменение энтальпии, энергии Гиббса и логарифма константы равновесия при повышении температуры для реакций гидратации сульфатов 1 – FeSO₄, 2 – CuSO₄, 3 – ZnSO₄

соединения и ферриты меди и цинка. Термодинамические характеристики, рассчитанные в среде HSC-6 для основных фаз, присутствующих в промпродукте, представлены на рис. 1–3.

Первая группа функций (рис. 1) характеризует изменение энтальпии (ΔH), свободной энергии Гиббса (ΔG) и логарифма константы равновесия

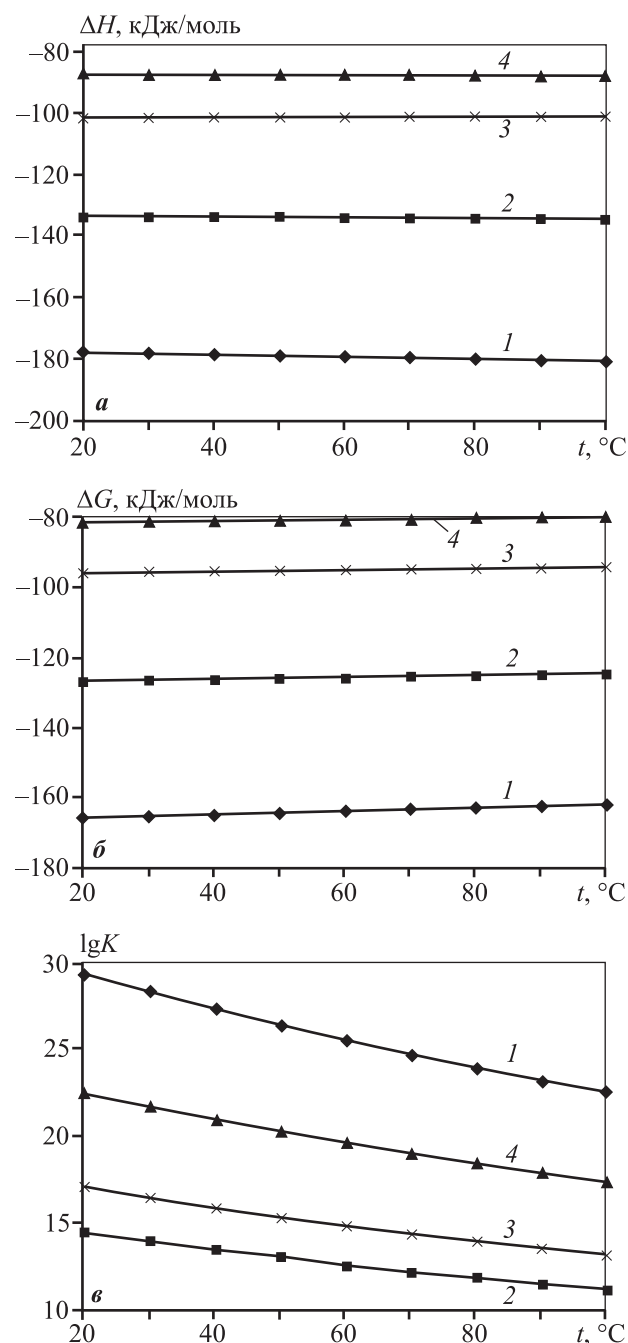


Рис. 2. Термодинамические характеристики реакций взаимодействия оксидов меди, цинка и железа с серной кислотой

1 – Fe_2O_3 , 2 – FeO , 3 – ZnO , 4 – CuO

($\lg K$) при повышении температуры для реакций гидратации безводных сульфатов меди, цинка и железа. Результатом этих реакций является формирование кристаллогидратов соответствующих солей: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Все три реакции экзотермические ($\Delta H < 0$), следовательно, увеличение температуры вызывает уменьшение константы равновесия, т.е. в соответствии с принципом Ле-Шателье происходит смещение равновесия в этих системах в сторону обратной реакции.

Аналогично рассчитаны термодинамические характеристики реакций взаимодействия оксидов меди, цинка и железа с серной кислотой (рис. 2). Результатом взаимодействия является образование

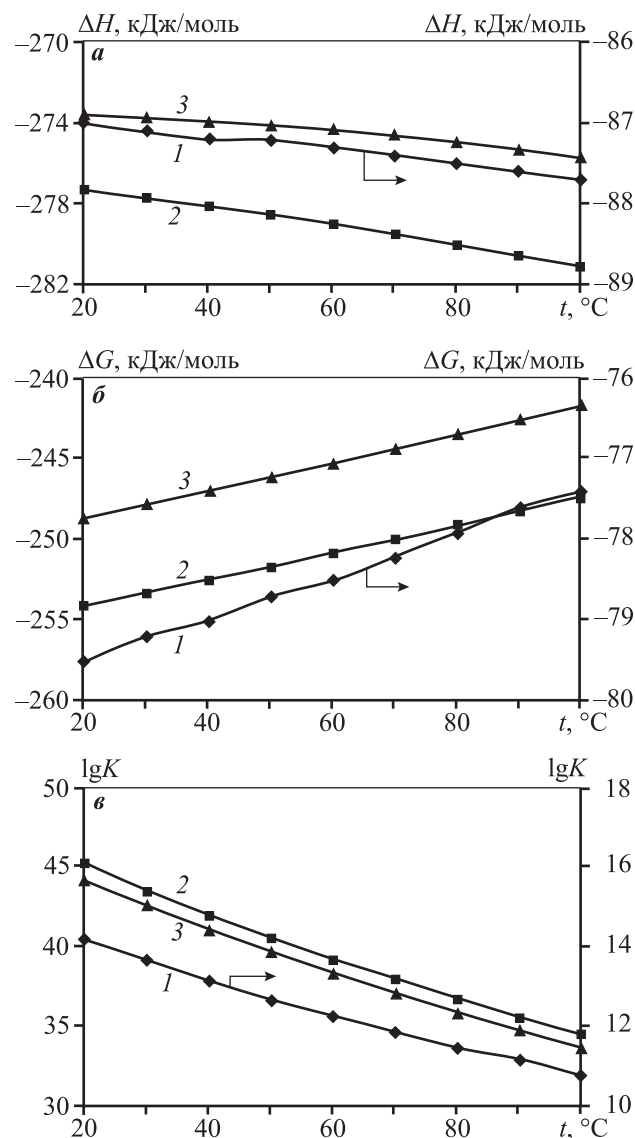


Рис. 3. Термодинамические характеристики реакций взаимодействия $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ (1), $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (2), $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (3) с серной кислотой

растворимых сульфатов соответствующих металлов в кислой среде. В этой группе реакций повторяется тенденция изменения значений функций с ростом температуры: все реакции экзотермические, при повышении температуры происходит закономерное уменьшение $\lg K$.

Следующая группа реакций описывает взаимодействие сложных фаз (смешанного оксида-сульфата меди $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, ферритов меди и цинка $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) с серной кислотой (рис. 3). В результате реакции в растворе присутствуют сульфаты меди, цинка и железа (III). Изменение энтальпии, энергии Гиббса и логарифма константы равновесия при повышении температуры подтверждает общую закономерность для экзотермических реакций ($\Delta H < 0$): увеличение температуры негативно сказывается на равновесии в этих системах, происходит его смещение в сторону обратных реакций, константы равновесия линейно уменьшаются.

Таким образом, анализ изменения термодинамических функций с ростом температуры в системе «обоженный промпродукт—вода—серная кислота» показал, что повышение температуры при выщелачивании объекта такого состава нецелесообразно.

Экспериментальная часть

Кинетические опыты проводили при следующих условиях: отношение жидкого к твердому (Ж : Т) в пульпе — 5 : 1; концентрация серной кислоты — от 0 до 20 г/дм³, температура процесса — от 25 до 80 °С, продолжительность выщелачивания — от 30 до 90 мин. В ходе эксперимента продуктивные растворы и полученные промводы анализировали с помощью атомно-абсорбционного спектрометра «Analitik Jena novAA 300» (Германия).

Из аналитических данных получена зависимость степени извлечения меди, цинка и железа от концентрации серной кислоты (рис. 4). В водном растворе ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0$) максимальное извлечение достигается по сульфату меди, минимальное — по сульфату железа, что соответствует растворимости гидратированных сульфатов в воде. На этой стадии происходит предварительное образование кристаллогидратов из безводных сульфатов, т.е. скорость процесса лимитируется гидратацией ионов меди, цинка и железа.

При увеличении концентрации кислоты до 10 г/дм³ реакция протекает без затруднений для

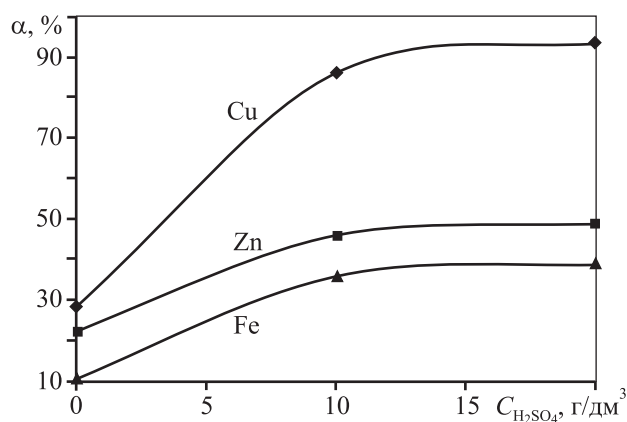


Рис. 4. Зависимость извлечения металлов в раствор от концентрации серной кислоты (50 °С, 90 мин)

соединений меди и цинка. Оксидные формы железа в этом случае извлекаются лишь на 40 %.

Повышение концентрации H_2SO_4 до 20 г/дм³ практически не влияет на степень извлечения компонентов. Вероятно, при температуре опыта (50 °С) для вскрытия упорных железооксидных и ферритных фаз такой концентрации кислоты недостаточно [11, 12]: окислительно-восстановительный потенциал H_2SO_4 при концентрации 0,2 М (20 г/дм³) составляет –0,69 В (расчет по уравнению Нернста). С другой стороны, из анализа зависимости термодинамических функций этой системы от температуры известно, что все реакции взаимодействия фаз с серной кислотой являются экзотермическими и увеличение температуры нецелесообразно.

С точки зрения последующей очистки растворов от железа, эта операция будет тем эффективнее, чем меньше концентрация железа. Поэтому, вероятно, не следует повышать концентрацию кислоты выше 10 г/дм³, с тем чтобы не увеличивать извлечение железа.

Для определения кинетических параметров процесса выщелачивания обоженного промпродукта, а именно скоростей и порядков реакций, получены зависимости извлечения компонентов от продолжительности реакций при различных концентрациях кислоты (0, 10 и 20 г/дм³) при Ж : Т = 5 : 1 и $t = 50$ °С. Результаты эксперимента представлены на рис. 5.

При $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0$ г/дм³ (водное выщелачивание, см. рис. 5, а) на кривых выделяется буферная зона продолжительностью от 30 до 60 мин процесса, связанная с гидратацией безводных сульфатов меди и цинка. Только после окончания этой стадии

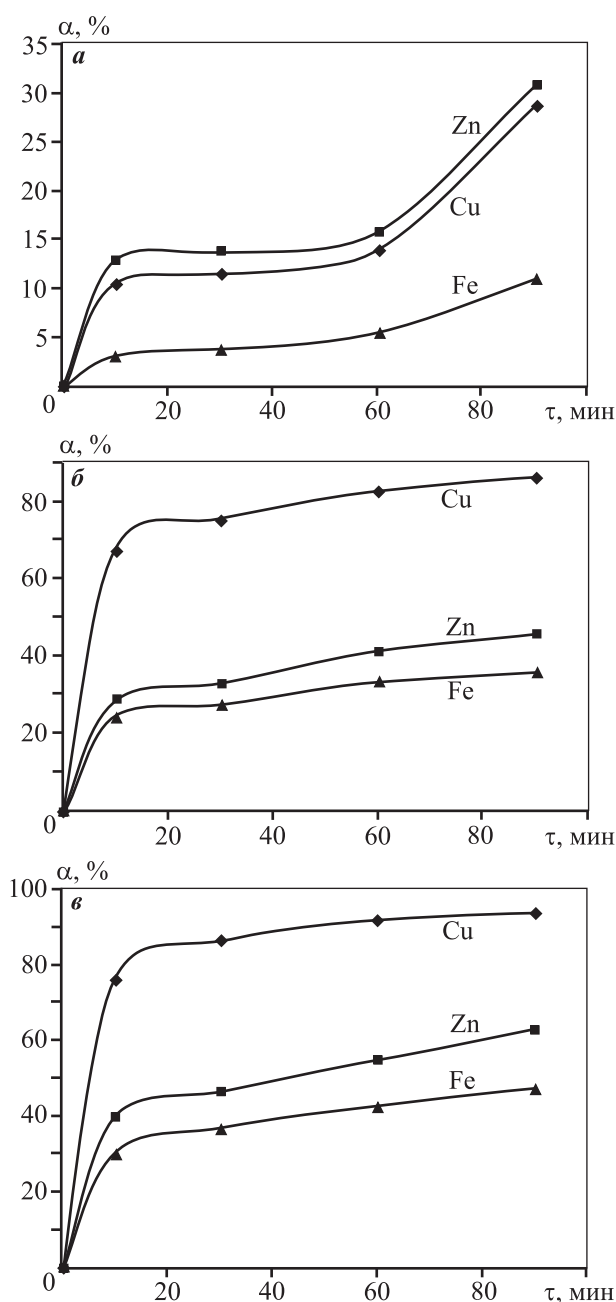


Рис. 5. Зависимости извлечения металлов в раствор от продолжительности выщелачивания при различной концентрации серной кислоты H₂SO₄, г/дм³ – 0 (а), 10 (б), 20 (в)

можно наблюдать повышение извлечения компонентов.

При концентрации кислоты 10 и 20 г/дм³ кинетические кривые имеют характерный вид, соответствующий высокому извлечению в начальный период времени и существенному торможению на финальном этапе. Из полученных данных следует, что начальная скорость реакции остается доста-

Таблица 1
Значения средних скоростей выщелачивания (W , мин⁻¹) компонентов в начальный период времени (до 30 мин)

$C_{H_2SO_4}$, г/дм ³	W_{Cu}	W_{Zn}	W_{Fe}
0	0,0025	0,0021	0,0008
10	0,0246	0,0112	0,0096
20	0,0291	0,0163	0,0123

точно высокой в начальный период времени (до 30 мин), что обусловлено, предположительно, совместным растворением сульфатных и оксидных фаз. На этой стадии процесса вероятен диффузионный режим.

Значения средних скоростей в начальный момент времени находили по кинетическим кривым (см. рис. 5) численным дифференцированием. Результаты приведены в табл. 1.

При более высоких степенях извлечения кинетическая кривая выходит на плато, а скорости выщелачивания резко снижаются для всех компонентов. Можно предположить, что это обусловлено более сложным и медленным выщелачиванием ферритов меди и цинка. Резкое уменьшение скорости должно быть связано, при прочих равных условиях, с изменением природы лимитирующей стадии, а именно переходом режима из диффузионного в кинетический.

Следует отметить, что оба участка кинетической кривой, соответствующие продолжительностям выщелачивания до 30 мин и 30–90 мин, практически линейны, т.е. процесс протекает в данных промежутках времени с постоянной скоростью.

Частный порядок реакции по i -му компоненту (n_i) можно найти по методу Вант-Гоффа [13] по формуле

$$n_i = \frac{\ln W_2}{W_1} \bigg/ \frac{\ln C_{i2}}{C_{i1}} \quad (1)$$

или построением логарифмической зависимости по уравнению

$$\ln W = \ln K + n_i \ln C_i, \quad (2)$$

где C_{i1} , C_{i2} — концентрации компонента в момент времени 1 и 2; W_1 , W_2 — скорость выщелачивания в моменты времени 1 и 2; n_i — частный порядок реакции по компоненту.

Для определения кинетических зависимостей применяли графический способ, основанный на

уравнении (2). Построение зависимости в координатах « $\ln C_i - \ln W$ » можно заменить зависимостью « $\lg C_i - \lg(d\alpha/d\tau)$ », где α — степень извлечения компонента в раствор, $d\alpha/d\tau$ — производная, найденная по кривой численным или графическим способами.

Графическим методом (рис. 6) находим, что в начальный период выщелачивания продолжительностью до 30 мин порядок реакции для извлечения меди равен $1,0 \pm 0,1$, для цинка $0,87 \pm 0,1$, для железа $0,56 \pm 0,1$ (тангенс линейной функции рассчитывали по известной методике [14]).

Выход кинетической кривой извлечения компонента на плато после 30 мин выщелачивания (см. рис. 5) предполагает изменение механизма процесса, а следовательно, требует иного подхода к обработке экспериментальных результатов.

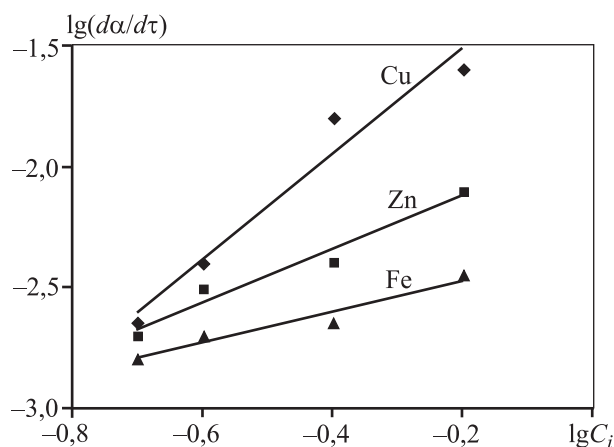


Рис. 6. Логарифмические зависимости порядка реакции для i -го компонента при $\tau < 30$ мин для меди, цинка и железа

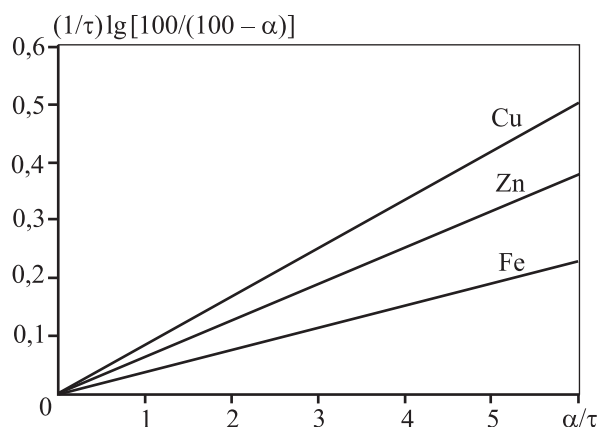


Рис. 7. Графическое определение кажущейся константы скорости выщелачивания компонентов промпродукта в период 30–60 мин

Вид кривой позволяет отнести процесс к типу реакций, протекающих в заданных условиях с самоторможением вследствие недостатка растворителя (или его концентрации), многокомпонентности системы, различной растворимости фаз, составляющих промпродукт. Известно, что подобные процессы хорошо описываются видоизмененным кинетическим уравнением [15], выведенным для процессов, идущих с самоторможением:

$$\frac{1}{\tau} = \lg \frac{100}{100 - \alpha} - \beta \frac{\alpha}{\tau} = k, \quad (3)$$

где τ — время взаимодействия, мин; β — коэффициент самоторможения, доли ед.; α — коэффициент извлечения, %; k — кажущаяся константа скорости, мин^{-1} .

По полученным данным построены графики, характеризующие переход ионов меди, цинка и железа в раствор. Для получения прямолинейной зависимости графики строились в координатах « $\frac{\alpha}{\tau} - \frac{1}{\tau} \lg \frac{100}{100 - \alpha}$ ».

На рис. 7 приведены графики, построенные для ионов меди, цинка и железа при концентрации кислоты 20 г/дм^3 . Точки, соответствующие экспериментальным данным, хорошо ложатся на прямые линии. Прямые исходят из одной точки на оси ординат ($\beta = 0,005$). Значение ординаты определяет коэффициент самоторможения. Кажущуюся константу скорости находили по тангенсу угла наклона прямых к оси абсцисс.

Из результатов, приведенных в табл. 2, следует, что при повышении температуры от 50 до 80°C кажущаяся константа скорости практически не изменяется, коэффициент торможения одинаков для ионов меди, цинка и железа. Это свидетельствует о том, что в исследованном диапазоне температур и концентраций кислоты сочетание $t = 80^\circ\text{C}$ и $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 20 \text{ г/дм}^3$ оказывает тормозящее действие на скорость растворения.

Таблица 2
Результаты расчета коэффициента самоторможения (β) и кажущейся константы скорости реакции выщелачивания (k)

Ион	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \text{ г/дм}^3$	β	$k, \text{ мин}^{-1}$		
			25°C	50°C	80°C
Cu^{2+}	0	0,005	0,0015	0,0018	0,0017
Zn^{2+}	10	0,005	0,0014	0,0018	0,0017
Fe^{2+}	20	0,005	0,0012	0,0007	0,0006

Выводы

1. Расчеты изменения значений энтальпии, свободной энергии Гиббса и константы равновесия от температуры показали, что все реакции, протекающие в системе «обоженный промпродукт—вода—серная кислота», являются экзотермическими ($\Delta H < 0$). Следовательно, повышение температуры смещает равновесие в сторону обратной реакции, константа равновесия при этом уменьшается.

2. При анализе кинетических кривых (зависимости извлечения от продолжительности процесса) установлено, что при любой концентрации кислоты в диапазоне 0—20 г/дм³ скорость реакции резко отличается в начальный момент времени (30 мин) и в последующий период. Можно предположить изменение природы лимитирующей стадии: если в первоначальный момент скорость контролируется только внешней диффузией, то через 30 мин процесса начинают проявляться кинетические затруднения.

3. Определены порядки реакций выщелачивания огарка: $1,0 \pm 0,1$ по меди, $0,87 \pm 0,1$ по цинку, $0,56 \pm 0,1$ по железу.

4. Результаты расчета кажущейся константы скорости реакции выщелачивания показали слабую зависимость ее от температуры, что хорошо коррелирует с данными термодинамического анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60095 мол_а_дк.

Литература

1. Чантурия В.А. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Обогащение руд. 2000. No. 6. С. 3—8.
2. Бочаров В.А., Херсонская И.И., Агафонова Г.С., Лапина Г.А., Карбовская А.В., Морозов Б.А., Серебрянников Б.Л. Совершенствование технологии обогащения и повышение комплексности использования сульфидных медно-цинковых руд // Цвет. металлы. 1997. No. 2. С. 8—11.
3. Урвас О. Проблемы добычи и переработки медно-цинковых руд Уральского региона // Цвет. металлы. 1999. No. 12. С. 9—11.
4. Халемский А.М., Тарасов А.В., Казанцев А.Н. Плавка в печи Ванюкова медно-цинкового сульфидного сырья. Екатеринбург: Кедр, 1993.
5. Жумаев К.Ж., Каримова Л.М., Юн А.Б., Токбула-

тов Т.Е., Кайралапов Е.Т., Жиембаева Д.М. Исследование процесса сульфатизирующего обжига черново-го медного концентрата забалансовой руды Анненского месторождения // Вестн. ЮУрГУ. 2012. No. 15. С. 91—96.

6. Саргсян Л.Е., Оганесян А.М. Активированный сульфатизирующий обжиг халькопиритового концентрата для серно-кислотного выщелачивания // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2010. No. 5. С. 11—13.
7. Neon-Siougouna P., Scordilis D. Sulphation of a Greek complex sulphide concentrate // Hydrometallurgy. 1990. Vol. 25. No. 3. P. 367—374.
8. Мартиросян М.В., Григорян Г.С., Григорян С.К. Применение сульфатизирующего обжига в процессах комплексного извлечения ценных компонентов из полиметаллического концентрата // Уч. записки Ереванского гос. ун-та. 2010. No. 2. С. 19—23.
9. John Lusk, Brian O.E. Calder. The composition of sphalerite and associated sulfides in reactions of the Cu—Fe—Zn—S, Fe—Zn—S and Cu—Fe—S systems at 1 bar and temperatures between 250 and 535 °C // Chem. Geol. 2004. Vol. 203. P. 319—345.
10. Guler E., Seyrankaya A., Cocen I. Effect of sulfation roasting on metal extraction from Cinkur zinc leach residue // J. Ore Dress. 2008. Vol. 10. Iss. 19. P. 1—10.
11. Zhang Yali, Yu Xianjin, Li Xiaobin. Zinc recovery from franklinite by sulphation roasting // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 109. P. 211—214.
12. Balarini J.C., Polli L.O., Miranda T.S. Importance of roasted sulphide concentrates characterization in the hydrometallurgical extraction of zinc // Miner. Eng. 2008. Vol. 21. P. 100—110.
13. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г. Теоретические основы общей химии: Учеб. для техн. вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2001.
14. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985.
15. Ротинян А.Л., Дроздов В.В. Кинетика процесса обжига, выщелачивания и цементации // Журн. общ. химии. 1949. Вып. 10. С. 1843—1852.

References

1. Chanturiya V.A. Sovremennye problemy obogashcheniya mineral'nogo syr'ya v Rossii [Mineral processing current issues in Russia]. Obogashchenie rud. 2000. No. 6. P. 3—8.
2. Bocharov V.A., Khersonskaya I.I., Agafonova G.S., Lapshina G.A., Karbovskaya A.V., Morozov B.A., Serebryannikov B.L. Sovershenstvovanie tekhnologii obogashcheniya

- i povyshenie kompleksnosti ispol'zovaniya sul'fidnykh medno-tsinkovykh rud [Improved processing technology and increasing complexity of the sulphide copper-zinc ores usage]. *Tsvetnye metally*. 1997. No. 2. P. 8—11.
3. *Urvay O.* Problemy dobychi i pererabotki medno-tsinkovykh rud Ural'skogo regiona [Mining and processing problems of copper-zinc ores in the Ural region]. *Tsvetnye metally*. 1999. No. 12. P. 9—11.
4. *Khalemskii A.M., Tarasov A.V., Kazantsev A.N.* Plavka v pechi Vanyukova medno-tsinkovogo sul'fidnogo syr'ya [Melting of copper-zinc sulfide raw material in Vanyukov furnace]. Ekaterinburg: Kedr, 1993.
5. *Zhumashev K.Zh., Karimova L.M., Yun A.B., Tokbulatov T.E., Kairalapov E.T., Zhiembaeva D.M.* Issledovaniya protsessa sul'fatiziruyushchego obzhiga chernovogo mednogo kontsentrata zabalansovoi rudy Annenskogo mestorozhdeniya [Research of sulphatization roasting process rough copper concentrate off-balance ore deposits Annensky]. *Vestnik YuUrGU*. 2012. No. 15. P. 91—96.
6. *Sargsyan L.E., Oganessian A.M.* Aktivirovannyi sul'fatiziruyushchii obzhig khal'kopiritovogo kontsentrata dlya serno-kislotnogo vyshchelachivaniya [Activated sulphatization roasting of chalcopyrite concentrate for sulfuric acid leaching]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2010. No. 5. P. 11—13.
7. *Neon-Siugouna P., Scordilis D.* Sulphation of a Greek complex sulphide concentrate. *Hydrometallurgy*. 1990. Vol. 25. No. 3. P. 367—374.
8. *Martirosyan M.V., Grigoryan G.S., Grigoryan S.K.* Primenenie sul'fatiziruyushchego obzhiga v protsessakh kompleksnogo izvlecheniya tsennykh komponentov iz polimetallicheskogo kontsentrata [Sulphatization roasting processes application of valuable components complex extraction from polymetallic concentrate]. *Uchenye zapiski Erevanskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2010. No. 2. P. 19—23.
9. *John Lusk, Brian O.E. Calder.* The composition of sphalerite and associated sulfides in reactions of the Cu—Fe—Zn—S, Fe—Zn—S and Cu—Fe—S systems at 1 bar and temperatures between 250 and 535 °C. *Chem. Geol.* 2004. Vol. 203. P. 319—345.
10. *Guler E., Seyrankaya A., Cocen I.* Effect of sulfation roasting on metal extraction from Cinkur zinc leach residue. *J. Ore Dress*. 2008. Vol. 10. Iss. 19. P. 1—10.
11. *Zhang Yali, Yu Xianjin, Li Xiaobin.* Zinc recovery from franklinite by sulphation roasting. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 109. P. 211—214.
12. *Balarini J.C., Polli L.O., Miranda T.S.* Importance of roasted sulphide concentrates characterization in the hydrometallurgical extraction of zinc. *Miner. Eng.* 2008. Vol. 21. P. 100—110.
13. *Gorbunov A.I., Gurov A.A., Filippov G.G.* Teoreticheskie osnovy obshchei khimii [Theoretical foundations of general chemistry]. M.: Izd-vo MGTU im. N.E. Bauman, 2001.
14. *Akhnazarova S.L., Kafarov V.V.* Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoi tekhnologii [Optimization experiment methods in chemical technology]. M.: Vysshaya shkola, 1985.
15. *Rotinyan A.L., Drozdov V.V.* Kinetika protsessa obzhiga, vyshchelachivaniya i tsementatsii [Roasting process, leaching and cementation kinetics]. *Zhurnal obshchei khimii*. 1949. Vol. 10. P. 1843—1852.

РАСЧЕТ РЕАКТОРА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО МЫШЬЯКА ПО СУЛЬФИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2017 г. **О.Г. Передерий, С.С. Набойченко**

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

Статья поступила в редакцию 28.09.16 г., доработана 10.11.16 г., подписана в печать 14.11.16 г.

Накопление мышьяка в твердых, жидких и газообразных отходах металлургического производства является острой проблемой. Осаждение мышьяка гидросульфидом натрия — эффективный и быстрый метод удаления мышьяка из растворов. Предложена методика расчета реактора для извлечения As(III) по сульфидной технологии из промывных растворов мокрой очистки газов серноокислого производства. Учтены оптимальные параметры для удаления мышьяка из растворов: удельный расход сульфидной серы на 1 кг мышьяка, концентрация ионов As(III) в растворе, скорость дозировки гидросульфида натрия в раствор, гидродинамический режим работы реактора. Полученные результаты полезны для проектирования опытно-промышленных реакторов в цикле очистки растворов от мышьяка.

Ключевые слова: мышьяк, трисульфид мышьяка, гидросульфид натрия, расчет реактора.

Передерий О.Г. — канд. техн. наук, проф. E-mail: oleg.perederiy@gmail.com.

Набойченко С.С. — докт. техн. наук, проф., чл.-кор. РАН, зав. кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-4893. E-mail: mtcn@urfu.ru.

Для цитирования: Передерий О.Г., Набойченко С.С. Расчет реактора для извлечения трехвалентного мышьяка по сульфидной технологии // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 31–36.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-31-36.

Perederii O.G., Naboichenko S.S.

Reactor design for extraction of trivalent arsenic by sulfide technology

The accumulation of arsenic in solid, liquid and gaseous waste of metallurgical production is an acute problem. Deposition of arsenic by sodium hydrosulfide is an effective and fast method of arsenic removal from solutions. The paper proposes a reactor design procedure for extraction of As (III) using the sulfide technology from washing solutions for wet gas scrubbing in sulfuric acid production. The paper takes into consideration the optimum parameters for removal of arsenic from solutions: the specific consumption of sulfide sulfur per 1 kg of arsenic, the concentration of As (III) ions in the solution, the rate of sodium hydrosulfide feeding into the solution, and the hydrodynamic regime of the reactor. The obtained results are useful for design of experimental-industrial reactors used in dearsenication of solutions.

Keywords: arsenic, arsenic trisulfide, sodium hydrosulfide, reactor design.

Perederii O.G. — Cand. Sci. (Tech.), prof. E-mail: oleg.perederiy@gmail.com.

Naboichenko S.S. — Dr. Sci. (Tech.), prof., corresp. member of Russian Academy of Science, head of the Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals of Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: mtcn@urfu.ru.

Citation: Perederii O.G., Naboichenko S.S. Raschet reaktora dlya izvlecheniya trekhvalentnogo mysh'yaka po sul'fidnoi tekhnologii. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 31–36. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-31-36.

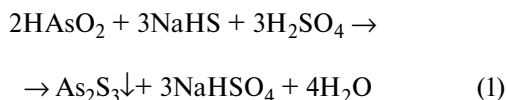
Введение

Сульфидная технология извлечения мышьяка (III) из промывных растворов мокрой очистки газов впервые была внедрена на Алавердском ГМК (Армения) в 1987 г. В 1995–96 гг. ее начали использовать на Среднеуральском медеплавильном заводе (г. Ревда), а в 2006–2008 гг. — на Медногорском медно-серном комбинате. Ожидается внедрение этой технологии в ОАО «Святогор» (г. Красноуральск).

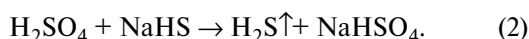
Извлечение мышьяка из серноокислых промывных растворов осуществляют путем осаждения его в виде твердой фазы трисульфида мышьяка при подаче в раствор сульфидсодержащего реагента, в качестве которого, как правило, применяют гидросульфид натрия [1].

Отличительной особенностью внедренной сульфидной технологии является то, что образова-

ние трисульфида мышьяка [2—7] происходит путем прямого взаимодействия ионов мышьяка (III) с гидросульфидом натрия:



без конкурирующей реакции образования сероводорода по реакции



Этого достигают, обеспечивая pH в интервале от $-0,5$ до $+0,5$, поддерживая определенную скорость дозировки сульфидсодержащего реагента и вводя его у дна реактора под перемешивающим устройством. Дозировку сульфидсодержащего реагента осуществляют до строго определенной остаточной концентрации As(III) в растворе, контролируя гидродинамический режим работы реактора по числу Рейнольдса. По данным лабораторных исследований и результатам промышленной практики подтверждено, что при предложенной схеме подачи сульфидсодержащего реагента со скоростью не более $1,5$ кг сульфидной серы в 1 ч на $1,0$ кг мышьяка до остаточной концентрации мышьяка в растворе ~ 30 мг/дм³ и гидродинамическом режиме в реакторе (Re в пределах 600 — 6000) реакция образования сероводорода не протекает [3].

В бессероводородном варианте осаждения ионов As(III) на показатели процесса оказывает влияние большое число переменных факторов, что осложняет управление операций. Нами предложен контроль брутто-процесса по изменению окислительно-восстановительного потенциала во время дозировки сульфидсодержащего реагента [3].

Установлено, что реакция образования трисульфида мышьяка смешением двух растворов относится к химическим реакциям быстрого типа (протекает мгновенно). Реакция образования сероводорода, лимитируемая скоростью формирования развитой поверхности из пузырьков газа в объеме раствора, входит в число реакций, протекающих в кинетической области. Поэтому правильный выбор размеров реактора и мешалки, а также их соотношения для создания оптимального гидродинамического режима протекания химических реакций является залогом осуществления бессероводородного процесса осаждения ионов мышьяка (III).

Нами предлагается методика расчета реактора, основанная на теории подобия, обеспечивающая

моделирование и подбор гидродинамических условий в реакторах различных геометрических размеров.

Методика расчета

В работе [8] приведены значения соотношений геометрических размеров реакторов и мешалок, использование которых позволяет провести приближенный расчет массообмена в зоне мешалки и скоростей движения раствора.

Расчет реактора заключается в увязывании его геометрических размеров и перемешивающего устройства, основанном на теории подобия. Соблюдение критериев теории подобия позволяет моделировать гидродинамические условия в реакторах различных геометрических размеров и подбирать требуемый для исследуемого химического процесса гидродинамический режим.

Закон подобия дает возможность проводить моделирование гидродинамических систем, т.е. изучать гидродинамические характеристики потока в удобных экспериментальных условиях [9, 10].

В качестве универсального параметра оценки гидродинамического режима работы реактора использован критерий Рейнольдса [8]:

$$Re = nd^2\rho/\mu, \quad (3)$$

где n — число оборотов мешалки, с⁻¹; d — диаметр мешалки, м; ρ — плотность раствора, кг/м³; μ — динамическая вязкость раствора, Н·с/м².

Расчеты перемешивания механическими и пропеллерными мешалками представлены в работах [11—13].

Окружная скорость мешалки (ω , м/с) зависит от числа ее оборотов и радиуса:

$$\omega = 2\pi n r. \quad (4)$$

В работах [8, 14] приведены значения соотношений геометрических размеров реакторов и мешалок, применение которых позволяет провести приближенный расчет массообмена в зоне мешалки и скоростей движения раствора.

Основные геометрические размеры реактора и лопастной мешалки, а также их соотношения для различных конструкций мешалок приведены на рис. 1, 2 и в таблице.

Наиболее широкое применение в промышленности нашли двухлопастные мешалки с лопастями, наклоненными вниз под углом 45° . Объем жидкости, перемешиваемой за один оборот лопастями

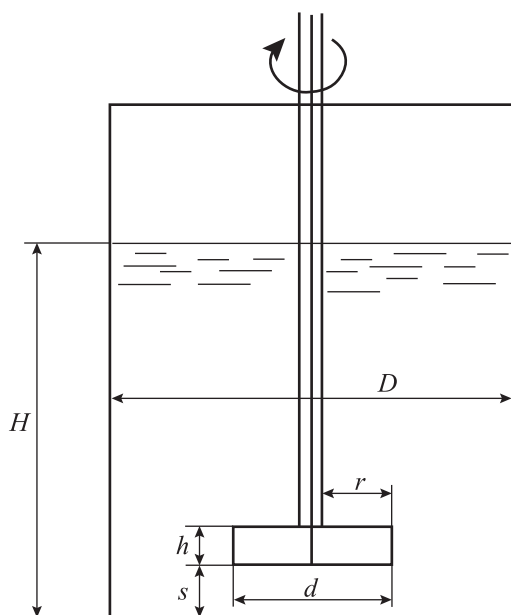


Рис. 1. Обозначения геометрических размеров реактора и мешалки

H – высота слоя жидкости в реакторе, м; D – диаметр реактора, м; d, r – соответственно диаметр и радиус лопастей мешалки, м; s – расстояние между лопастями мешалки и дном реактора, м; h – высота лопастей мешалки, м

такой мешалки, равен объему цилиндра, описываемого лопастями диаметром d и проекцией движущихся лопастей на плоскость, перпендикулярную к направлению скорости движения, высотой f :

$$f = h \cos 45^\circ. \quad (5)$$

Площадь основания цилиндра, описываемого мешалкой, равна

$$F = \pi r^2 [\text{м}^2]. \quad (6)$$

Объем жидкости в цилиндре составляет

$$V_{\text{ц}} = \pi r^2 h \cos 45^\circ. \quad (7)$$

Поскольку за один оборот две лопасти мешалки

Соотношения геометрических размеров реактора и лопастных мешалок различных типов

Номер мешалки на рис. 2	Лопасты мешалки	Угол наклона, град	H/d	D/d	s/d
Двухлопастная мешалка					
1	Вертикальные	0	2	2	0,36
2	Вертикальные	0	3	3	0,33
3	Наклонные вниз	45	3	3	0,33
Четырехлопастная мешалка					
4	Вертикальные		3	3	0,33
5	Наклонные вверх	45	3	3	0,33
	Наклонные вниз	45	3	3	0,33
6	Наклонные вверх	60	3	3	0,5

дважды перемешают объем жидкости в описываемом цилиндре, то общий объем перемещенной жидкости равен

$$\Sigma V = 2V_{\text{ц}} = 2\pi r^2 h \cos 45^\circ. \quad (8)$$

Подставляя значения π и $\cos 45^\circ$, получаем

$$\Sigma V = 4,44r^2 h [\text{м}^3]. \quad (9)$$

С учетом того, что $r = d/2 = (D : 3) : 2$ и $h = 0,25d \cos 45^\circ$, запишем

$$h = 0,05892D. \quad (10)$$

Подставляя в уравнение (9) значения r и h , имеем

$$\Sigma V = 0,01027D^3 [\text{м}^3]. \quad (11)$$

Объем раствора в реакторе диаметром D и высотой слоя раствора H составляет

$$Q = 3,14(D^2/4)H = 0,785D^2 H [\text{м}^3]. \quad (12)$$

Ориентировочное число оборотов мешалки,

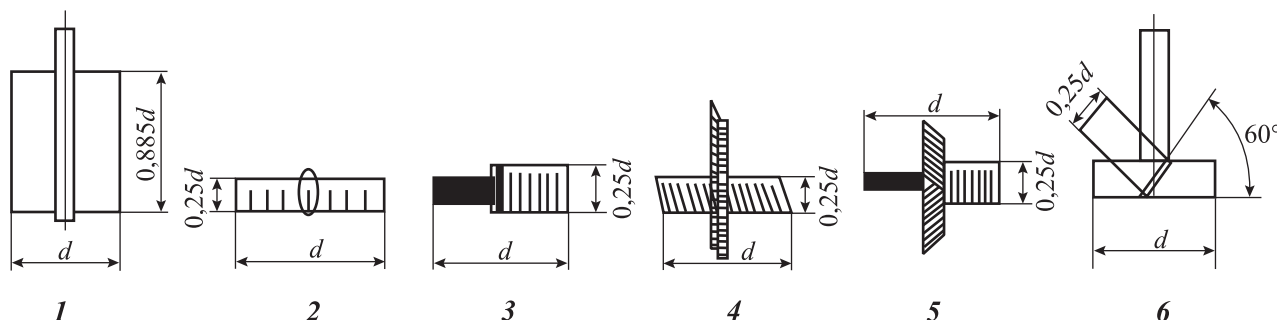


Рис. 2. Соотношения геометрических размеров двух- и четырехлопастных мешалок с различным углом наклона лопастей

при котором произойдет перемешивание раствора, находящегося в реакторе (без учета влияния вязкости растворов), равно

$$n = Q/\Sigma V = 0,785D^2H/(0,01027D^3) = 76,44H/D. \quad (13)$$

Для осаждения ионов As(III) из сернокислых растворов используют гидросульфид натрия Волжского завода «Оргсинтез» (ТУ 2153-296-00204168-2001), имеющего следующие характеристики: плотность при температуре 20 °С — 1,22 г/см³, доля NaHS — не менее 24 мас.%, Na₂S — не более 2 мас.%.
Следовательно, в 100 кг товарного гидросульфида натрия содержится сульфидной серы

$$\Sigma[S^{2-}] = \frac{24 \cdot 32}{56} + \frac{2 \cdot 32}{78} = 13,71 + 0,82 = 14,53 \text{ [кг]},$$

где 32; 56 и 78 — молекулярные массы соответственно S, NaHS и Na₂S.

Объем, занимаемый 100 кг товарного NaHS, равен

$$V_{\text{NaHS}} = 10^5/(1,22 \cdot 10^6) = 0,0819 \text{ [м}^3\text{]}.$$

Поскольку в 0,0819 м³ гидросульфида натрия содержится не менее 14,53 кг сульфидной серы, то в 1 м³ реагента ее количество составляет

$$[S^{2-}] = 14,53 \cdot 1 : 0,0819 = 177,41 \text{ [кг]}.$$

Раствор гидросульфида натрия может быть приготовлен из кристаллического реагента в виде бесцветных кубических кристаллов плотностью 1,79 г/см³ с молекулярной массой 56,06 [15].

Экспериментально установлено [2, 3], что бессероводородный режим образования трисульфида мышьяка осуществляется при соблюдении удельного стехиометрического расхода сульфидной серы на осаждение мышьяка, равного 0,64 кгS²⁻/кгAs, удельной скорости дозировки сульфидной серы не более 1,5 кгS²⁻/кгAs(III)/ч, до остаточной концентрации мышьяка в растворе не менее 0,03 кг/м³ и гидродинамическом режиме работы реактора в интервале чисел Рейнольдса Re = 600÷6000.

Массу мышьяка в исходном растворе высотой H при диаметре реактора D рассчитываем по уравнению

$$\Sigma As = QC_{As} = 0,785D^2HC_{As}. \quad (14)$$

Масса неосажденного мышьяка при остаточной концентрации 0,03 кг/м³ будет равна

$$As_{\text{ост}} = 0,03Q = 0,785 \cdot 0,03D^2H = 0,02355D^2H \text{ [кг]}, \quad (15)$$

а осажденного в виде As₂S₃:

$$\Delta As = (\Sigma As - As_{\text{ост}}) = 0,785D^2HC_{As} - 0,02355D^2H = 0,02355D^2H(33,33C_{As} - 1) \text{ [кг]}. \quad (16)$$

Сульфидной серы на образование трисульфида мышьяка по стехиометрии требуется

$$[S^{2-}] = 0,64\Delta As \text{ [кг]}. \quad (17)$$

Подставляя значение ΔAs из (16), получаем

$$[S^{2-}] = 0,64 \cdot 0,02355D^2H(33,33C_{As} - 1) = 0,01507D^2H(33,33C_{As} - 1) \text{ [кг]}. \quad (18)$$

Проведем пересчет массы сульфидной серы на объем товарного гидросульфида натрия исходя из того, что 1 м³ NaHS содержит 177,41 кг сульфидной серы:

$$W_{S^{2-}} = 0,01507D^2H(33,33C_{As} - 1) : 177,41 = 0,0000849D^2H(33,33C_{As} - 1) \text{ [м}^3\text{]}. \quad (19)$$

С учетом экспериментально установленной предельной скорости дозировки сульфидной серы, при которой сероводород не выделяется: 1,5 кгS²⁻/кгAs(III)/ч, — предельное количество гидросульфида натрия, подаваемого в реакторы различных размеров с различной концентрацией As(III) в обрабатываемом растворе, составит

$$[W_{S^{2-}}]_{\text{max}} = 1,5 \cdot 0,0000849D^2H(33,33C_{As} - 1) = 0,0001274D^2H(33,33C_{As} - 1) \text{ [м}^3\text{]}. \quad (20)$$

При известных расходах гидросульфида натрия, скорости его дозировки, геометрических размерах реактора и мешалки рассчитывается мощность электродвигателя привода мешалки [8, 16]:

$$N = K_N \rho n^3 d^5, \quad (21)$$

где K_N — критерий мощности; ρ — плотность раствора в реакторе, равная, например, 1100 кг/м³; n — частота вращения мешалки — допустим, 130 об/мин (2,17 с⁻¹); d — диаметр мешалки, например 1,0 м.

Определим критерий мощности K_N , критерий Рейнольдса и симплекс геометрического подобия (Г). Принимаем диаметр реактора $D = 5,5$ м, уровень раствора в нем $H = 3,3$ м. Динамическая вязкость чистой воды равна $1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², а экспе-

риментально определенная вязкость пульпы трисульфида мышьяка, образующегося в процессе дозировки гидросульфида натрия, имеет среднее значение $0,49 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ при температуре 35°C (вязкость пульпы зависит от концентрации серной кислоты и содержания коллоидов сульфидов металлов As_2S_3 , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , CdS , CuS , образующихся при осаждении трисульфида мышьяка).

Критерий Рейнольдса равен

$$\text{Re} = \rho n d^2 / \mu = 1100 \cdot 2,17 \cdot 1^2 / 0,49 = 4,8 \cdot 10^3. \quad (22)$$

Симплекс геометрического подобия реактора рассчитывается как отношение диаметров реактора и мешалки:

$$\Gamma = D/d = 5,5/1 = 5,5. \quad (23)$$

При этом значениях $\text{Re} = 4,8 \cdot 10^3$ и $\Gamma = 5,5$ критерий мощности для лопастной мешалки равен $K_N = 1,2$ [8, стр. 218].

Тогда

$$N = 1,2 \cdot 1100 \cdot 2,17^3 \cdot 1^5 = 13487,8 \text{ Вт}. \quad (24)$$

Востребованная мощность электропривода, при заданном уровне раствора в реакторе (коэффициент заполнения равен 0,77), составит

$$N_1 = 0,77 \cdot 13487,8 = 10385,6 \text{ Вт}. \quad (25)$$

Принимая во внимание гидродинамическое сопротивление внутренних деталей (боковые ребра, трубы и др.), учитываемое поправочными коэффициентами $K_1 = 1,05$ и $K_2 = 1$, потери мощности в узле уплотнения ввода вала мешалки ($N_{\text{п}} = 700 \text{ Вт}$), коэффициент полезного действия редуктора ($\eta = 0,94$) и коэффициент запаса ($K_3 = 1,25$), мощность электропривода рассчитывается как

$$N_{\text{дв}} = K_3(K_1 K_2 N_1 + N_{\text{п}}) / \eta = 1,25(1,05 \cdot 1 \cdot 10385,6 + 700) / 0,94 = 15432,02 \text{ Вт}. \quad (26)$$

Заключение

Предложена упрощенная методика расчета реакторов и выбора перемешивающих устройств для осуществления процесса осаждения ионов мышьяка (III) из сернокислых растворов мокрой очистки металлургических газов.

Учтены основные параметры процесса образования трисульфида мышьяка без выделения сероводорода (удельный расход сульфидной серы на 1 кг мышьяка, содержание As(III) в растворе, скорость дозировки гидросульфида натрия в раствор,

гидродинамический режим работы реактора, определяемый его внутренними размерами и характеристиками перемешивающего устройства — числом оборотов двухлопастной мешалки и углом наклона лопастей 45°).

Предложен порядок расчета мощности электродвигателя привода мешалки для перемешивания раствора в реакторе.

Литература

1. Гидросульфид натрия ОАО «Волжский Оргсинтез». ТУ 2153-296-00204168-2001.
2. *Передерий О.Г., Любимов А.С., Смирнов Л.А., Сладков М.С., Халемский А.М., Соколов А.Е.* Внедрение сульфидно-пирролюзитной технологии очистки от мышьяка сточных вод сернокислотного производства // Цвет. металлы. 1982. No. 6. С. 32—35.
3. *Смирнов Л.А., Передерий О.Г., Любимов А.С., Худяков И.Ф.* Комплексная технология обезвреживания мышьяксодежащих промывных вод сернокислотного цеха СУМЗа // Цвет. металлы. 1982. No. 12. С. 83—85.
4. *Курсков С.Н., Чупис В.Н., Расчегаев О.Ю.* Способ очистки водных растворов от мышьяка и сопутствующих тяжелых металлов: Пат. 2312820 С1 (РФ). 2010.
5. *Набойченко С.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В.* Мышьяк в цветной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
6. *Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.* Мышьяк. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004.
7. *Шиврин Г.Н., Падар Т.Г.* Химия мышьяка. Рязань: НП «Голос губернии», 2011.
8. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. 5-е изд. (перераб.). М.: Госхимиздат, 1950. С. 216—230.
9. *Седов Л.И.* Методы подобия и размерности в механике. М.: Наука, 1977.
10. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972.
11. *Кафаров В.В.* Процессы перемешивания в жидких средах. М.; Л.: Госхимиздат, 1949.
12. *Вишневецкий Н.Е.* Расчет пропеллерной мешалки // Хим. машиностроение. 1939. No. 6. С. 9—13.
13. *Касаткин А.Г., Кафаров В.В.* Расчет механических мешалок. М.: Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1947. С. 413—418.
14. *Никольский Б.П.* Справочник химика. Л.: Химия, 1966.
15. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977.

16. Романов П.Г., Павлушенко И.С. Расчет мощности мешалок // Хим. пром-сть. 1947. No. 10. С. 292—297.

References

1. Gidrosul'fid natriya [Sodium hydrosulfide] OAO «Volzhskii Orgsintez». TU 2153-296-00204168-2001.
2. Perederii O.G., Lyubimov A.S., Smirnov L.A., Sladkov M.S., Halemskii A.M., Sokolov A.E. Vnedrenie sul'fidno-pirolizitnoi tekhnologii oчитki ot mysh'yaka stochnykh vod sernokislotnogo proizvodstva [Application of sulfide-manganous peroxide purification technology of sulfuric acid plant waste water]. *Tsvetnye metally*. 1982. No. 6. P. 32—35.
3. Smirnov L.A., Perederii O.G., Lyubimov A.S., Khudyakov I.F. Kompleksnaya tekhnologiya obezvrezhivaniya mysh'yaksoderzhashchikh promyvnykh vod sernokislotnogo tsekha SUMZa [Complex process of decontamination of arsenic-containing rinse waters used in sulfuric acid treatment at the Central Urals Copper Smelting Plant]. *Tsvetnye metally*. 1982. No. 12. P. 83—85.
4. Kurskov S.N., Chupis V.N., Raschegaev O.Yu. Sposob oчитki vodnykh rastvorov ot mysh'yaka i soputstvuyushchikh tyazhelykh metallov [Method of purification of water solution from arsenic and concomitant non-ferrous metals]; Pat. 2312820 C1 (RF). 2010.
5. Naboichenko S.S., Mamyachenkov S.V., Karelov S.V. Mysh'yak v tsvetnoi metallurgii [Arsenic in non-ferrous metallurgy]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2004.
6. Kopylov N.I., Kaminskii Yu.D. Mysh'yak [Arsenic]. Novosibirsk: Sib. univ. izd-vo, 2004.
7. Shvirin G.N., Padar T.G. Khimiya mysh'yaka [Arsenic chemistry]. Ryazan': Golos gubernii, 2011.
8. Kasatkin A.G. Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoi tekhnologii [Basic processes and apparatus for chemical technology]. Moscow: Goskhimizdat, 1950. P. 216—230.
9. Sedov L.I. Metody podobiya i razmernosti v mekhanike [Similarity and dimensional methods in mechanics]. Moscow: Nauka, 1977.
10. Pleskov Yu.V., Filinovskii V.Yu. Vrashchayushchiisya diskovyi elektrod [Rotating disc electrode]. Moscow: Nauka, 1972.
11. Kafarov V.V. Protsessy peremeshivaniya v zhidkikh sredakh [Mixing processes in fluids]. Moscow: Goskhimizdat, 1949.
12. Vishnevskii N.E. Raschet propellernoi meshalki [Calculation propeller mixer]. *Khimicheskoe mashinostroenie*. 1939. No. 6. P. 9—13.
13. Kasatkin A.G., Kafarov V.V. Raschet mekhanicheskikh meshalok [Calculation of mechanical stirrers]. Moscow: *Trudy MKhTI im. D.I. Mendeleeva*, 1947. P. 413—418.
14. Nikol'skii B.P. Spravochnik khimika [Reference chemist]. Leningrad: Khimiya, 1966.
15. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Kratkii khimicheskii spravochnik [A brief chemical handbook]. Leningrad: Khimiya, 1977.
16. Romanov P.G., Pavlushenko I.S. Raschet moshchnosti meshalok [Calculation of power mixers]. *Khimicheskaya promyshlennost'*. 1947. No. 10. P. 292—297.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$

© 2017 г. А.С. Колесников, С.П. Назарбекова, К.С. Байболов, Ш.А. Джолдасова

Южно-Казахстанский государственный университет (ЮКГУ) им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Респ. Казахстан

Статья поступила в редакцию 24.05.16 г., доработана 29.10.16 г., подписана в печать 09.11.16 г.

Проведено термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$ с помощью многоцелевого программного комплекса «Астра 4», разработанного в МВТУ им. Баумана, предназначенного для моделирования равновесных состояний и процессов в высокотемпературных системах с химическими и фазовыми превращениями. Изучение моделирования химических и фазовых превращений в системе выполнялось в интервалах температур 573–1773 К и давлений 0,001–0,1 МПа. В ходе моделирования было установлено, что железо в основном переходит в $\text{Fe}_{(к)}$ и степень его перехода (α_{Fe}) составляет от 28,9 % при $T = 1173$ К до 99,05 % при $T = 1773$ К; величина α_{Ni} составляет 100 % при $T = 573\div 1273$ К и с повышением температуры до 1773 К снижается до 99,99 % (начинает переходить в газовую фазу); степень перехода кобальта (аналогично никелю он распределяется в $\text{Co}_{(к)}$) составляет 100 % при $T = 573\div 1273$ К и с увеличением температуры до 1773 К снижается до 99,99 % (начало перехода в газовую фазу).

Ключевые слова: термодинамический прогноз, химические и фазовые превращения, моделирование, оксид никеля, оксид кобальта, газовая и конденсированная фазы, металлы, восстановление, углерод, железо, никель, кобальт.

Колесников А.С. — канд. техн. наук, доцент кафедры технологий цемента, керамики и стекла ЮКГУ (160012, Казахстан, г. Шымкент, пр-т Тауке хана, 5). E-mail: kas164@rambler.ru.

Назарбекова С.П. — докт. хим. наук, профессор кафедры химии, директор департамента по академическим вопросам ЮКГУ.

Байболов К.С. — канд. техн. наук, доцент кафедры промышленного, гражданского и дорожного строительства, проректор по учебной работе и информационным технологиям ЮКГУ.

Джолдасова Ш.А. — канд. техн. наук, доцент кафедры химии ЮКГУ.

Для цитирования: Колесников А.С., Назарбекова С.П., Байболов К.С., Джолдасова Ш.А. Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$ // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 37–44. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-37-44.

Kolesnikov A.S., Nazarbekova S.P., Baibolov K.S., Dzholdasova Sh.A.

Thermodynamic simulation of chemical and phase transformations in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$ system

The paper describes the thermodynamic simulation of chemical and phase transformations in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$ system carried out using the Astra 4 multipurpose software package developed at the Bauman Moscow State Technical University, which was designed to simulate equilibrium states and processes in high-temperature systems with chemical and phase transformations. The study of chemical and phase transformation simulation in the system was carried out in temperature ranges of 573–1773 K and pressure ranges of 0,001–0,1 MPa. In the course of simulation it was found that iron mainly transited into $\text{Fe}_{(к)}$ and its transition degree (α_{Fe}) was from 28,9 % at $T = 1173$ K to 99,05 % at $T = 1773$ K; the value of α_{Ni} was 100 % at $T = 573\div 1273$ K and decreased to 99,99 % (when starting transition into the gaseous phase) when the temperature increased to 1773 K; the transition degree of cobalt (similar to nickel, it was distributed into $\text{Co}_{(к)}$) was 100 % at $T = 573\div 1273$ K and decreased to 99,99 % (when starting transition into the gaseous phase) when the temperature increased to 1773 K.

Keywords: thermodynamic prediction, chemical and phase transformations, simulation, nickel oxide, cobalt oxide, gaseous and condensed phases, metals, recovery, carbon, iron, nickel, cobalt.

Kolesnikov A.S. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department «Technology of cement, ceramics and glass» of the South Kazakhstan State University n.a. M. Auezov (SKSU) (160012, Kazakhstan, Shymkent, Tauke Khan avenue, 5). E-mail: kas164@rambler.ru.

Nazarbekova S.P. — Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of chemistry, director of the Department of academic affairs, SKSU.

Baibolov K.S. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department «Industrial, civil and road construction», prorector for academic affairs and information technology, SKSU.

Dzholdasova Sh.A. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of chemistry, SKSU.

Citation: Kolesnikov A.S., Nazarbekova S.P., Baibolov K.S., Dzholdasova Sh.A. Termodinamicheskoe modelirovanie khimicheskikh i fazovykh prevrashchenii v sisteme $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 37–44. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-37-44.

Введение

Известно, что никель относится к группе базовых цветных металлов. Его производство основано на переработке сульфидных медно-никелевых руд и оксидно-силикатного никель-кобальтового рудного сырья. Производство никеля очень сильно зависит от основных компонентов добываемых руд (золота, меди, металлов платиновой группы) и рынков этих металлов [1].

Значительной особенностью рынка никеля является высокая доля использования его в качестве добавок в специальные жаропрочные и коррозионно-стойкие сплавы и нержавеющие стали, которые применяются в различных отраслях промышленности, на транспорте и в бытовой технике. Потребление первичного никеля в отраслях по состоянию на 2013 г., согласно данным информационного агентства «Bloomberg», представлено на рис. 1, а сталелитейными заводами — на рис. 2.

На начало 2014 г., по данным геологической службы США, общие запасы никеля в мире оценивались в 130 млн т (за последнее десятилетие величина этого показателя пересматривалась специалистами этой организации несколько раз), а его подтвержденные мировые запасы состав-

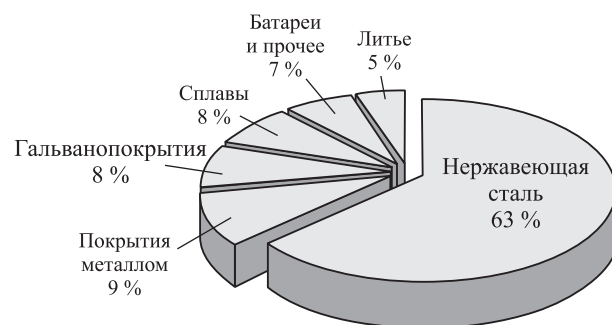


Рис. 1. Потребление первичного никеля в разрезе отраслей



Рис. 2. Потребление первичного никеля по видам сталелитейными заводами

ляли 74 млн т. Крупнейшими подтвержденными запасами никеля на настоящий момент обладают такие страны, как Австралия, Новая Каледония, Бразилия и Россия. Значительные запасы принадлежат также Кубе, Индонезии, ЮАР, Канаде и Китаю [1–5].

Минерально-сырьевая база мировой никелевой промышленности в своей основе представлена месторождениями двух типов: сульфидными медно-никелевыми и оксидно-силикатными кобальт-никелевыми. На остальные месторождения, из которых никель извлекается попутно, приходится 0,1–0,2 % запасов металла [1, 5].

В мире около 60 % запасов никеля сосредоточено в оксидных месторождениях никелевых руд, но только всего 40 % металла извлекают из латеритных руд (на начало 2014 г.). Это обуславливается тем, что в сульфидных рудах, помимо богатого содержания в них Ni и Cu, присутствуют также редкие и благородные металлы, которые при попутном извлечении дают значительный доход производителю, в отличие от целевого никеля. Необходимо отметить, что сульфидные руды имеются в Канаде, Китае, России и ЮАР, а также составляют 50 % месторождений никелевой руды Австралии. Минерально-сырьевая база Кубы, Индонезии, Новой Каледонии, Казахстана и других стран состоит из оксидно-силикатных месторождений никелевых руд [1, 6].

В Республике Казахстан сосредоточены значительные запасы оксидно-никелевых руд, и имеются сведения о проведении разведки на >44 месторождениях никелевых руд, которые представляют промышленный интерес. В разведанных рудах содержание никеля в среднем составляет $\sim 0,65 \pm 1,35$ %, а в отдельных участках — до $1,4 \pm 3,0$ % [2].

В настоящий момент в процессе разработки находится ряд месторождений Кимперсайского рудного района: Тайкеткенское, Батамшинское, Ново-Бурановское, Промежуточное, Ново-Батамшинское, Чугаевское и Октябрьское. К добыче представлены месторождения Рождественское, Щербакновское, Бурановское, Ново-Саздыкское, Каменный Кобчик и Старо-Тайкетенское. В разрабатываемых и представленных к добыче никельсодержащих рудах содержатся в основном оксиды металлов в виде Fe_2O_3 , NiO и CoO.

Необходимо отметить, что в мировой практике, как правило, перерабатывают никелевую руду, содержащую >1,4 % Ni, однако заметно внимание и к более бедным никелевым рудам [2].

Руды, которые добывали в месторождениях Казахстана, до 2007 г. перерабатывали в России: на комбинате «Южуралникель» (г. Орск), в ООО «Буруктальский металлургический завод» (Оренбургская обл.) и, частично, в ОАО «Уфалейникель» (Челябинская обл.). Организация собственных промышленных производств никеля в Казахстане из имеющихся в значительных количествах месторождений никелевых руд однозначно является актуальной.

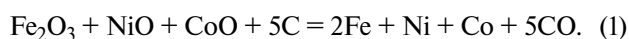
Проведение исследований термодинамического моделирования химических и фазовых превращений в условиях системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$ при помощи комплексной программы «Астра-4» представляет научную новизну и экономическую значимость для промышленности Республики Казахстан.

Целью работы являлась оценка влияния температуры и давления при термодинамическом моделировании восстановительной электроплавки [7—

12] на фазовые превращения в условиях системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$ с извлечением Ni, Co и Fe.

Методика исследований

Для исследования возможности восстановления металлов в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$ было использовано программное приложение «HSC Chemistry 5», разработанное компанией «Outokumpu» (Финляндия) [13] и предназначенное для расчета термодинамических функций (теплоемкости (C_m), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS), энергии Гиббса (ΔG)) индивидуального вещества либо их изменения в ходе химической реакции. Был выполнен расчет изменения энергии Гиббса реакции, взятой за базовую:



Результаты расчета приведены в табл. 1.

На основании полученных значений ΔG для ис-

Таблица 1

Расчет энергии Гиббса реакции (1)

T , К	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/К	ΔG , кДж/моль	Константа равновесия (K)	$\lg K$
573	738,685	875,730	236,892	$2,53 \cdot 10^{-22}$	–21,597
673	733,720	867,750	149,725	$2,38 \cdot 10^{-12}$	–11,622
773	728,210	860,148	63,315	$5,26 \cdot 10^{-5}$	–4,279
873	721,967	852,556	–22,314	$2,16 \cdot 10^1$	1,335
973	715,842	845,897	–107,216	$5,70 \cdot 10^5$	5,756
1073	713,827	843,923	–191,702	$2,15 \cdot 10^9$	9,333
1173	710,464	840,932	–275,949	$1,94 \cdot 10^{12}$	12,289
1273	707,504	838,566	–359,990	$5,92 \cdot 10^{14}$	14,773
1373	702,912	835,090	–443,666	$7,59 \cdot 10^{16}$	16,880
1473	697,720	831,447	–527,001	$4,89 \cdot 10^{18}$	18,690
1573	691,987	827,681	–609,956	$1,80 \cdot 10^{20}$	20,257
1673	687,890	825,095	–692,494	$4,19 \cdot 10^{21}$	21,623
1773	716,339	841,333	–775,345	$6,99 \cdot 10^{22}$	22,844
Вещество	Масса, г/моль	Концентрация, %	Кол-во		Объем, мл
			моль	г	
Fe_2O_3	159,692	43,233	1	159,692	30,476
NiO	74,699	20,223	1	74,699	11,116
CoO	74,933	20,286	1	74,933	11,617
C	12,011	16,258	5	60,055	22,922
Fe	55,847	30,238	2	111,694	14,21
Ni	58,7	15,892	1	58,7	6,596
Co	58,933	15,955	1	58,933	6,652
$\text{CO}_{(г)}$	28,01	37,916	5	140,052	112,068

следуемой реакции было проведено термодинамическое моделирование при помощи комплексной программы «Астра-4» по восстановлению металлов в условиях системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$ в интервалах давлений 0,001—0,1 МПа и температур 573—1773 К.

Алгоритм многоцелевого программного комплекса «Астра-4» построен на универсальном термодинамическом методе определения характеристик равновесия гетерогенных систем на основе фундаментального принципа максимума энтропии. Благодаря простоте постановки задачи моделирования программный комплекс «Астра» позволяет применять термодинамический метод для изучения большего числа самых разнообразных высокотемпературных состояний и процессов [14, 15].

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных индивидуальных веществ, в которой основу информации составляют их термодинамические, теплофизические и термохимические свойства, систематизированные в Институте высоких температур АН СССР, национальном бюро стандартов США, опубликованные в периодической печати, монографиях и справочниках, а также обработанные и рассчитанные в МГТУ им. Н.Э. Баумана [14, 15].

Результаты и их обсуждение

Согласно проведенным расчетам, представленным в табл. 1, начало протекания реакции на-

блюдается уже при температуре 873 К, когда $\Delta G = -22,314$ кДж/моль, при последующем увеличении температуры энергия Гиббса реакции становится все более отрицательной, достигая $-775,345$ кДж/моль при $T = 1773$ К.

Степень перехода железа (α_{Fe}) в условиях системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$, в зависимости от давления (при $P = 0,01$ и 0,001 МПа), во всем температурном интервале составляет до 99,5 % в конденсированный магнетит ($\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})}$) (рис. 3, 6). При увеличении давления до 0,1 МПа железо в основном переходит в $\text{Fe}_{(\text{к})}$ и α_{Fe} изменяется от 28,9 % при $T = 1173$ К до 99,05 % при $T = 1773$ К. Для соединения $\text{Fe}_3\text{C}_{(\text{к})}$ величина α_{Fe} уменьшается от 71,02 до 0,94 % при повышении температуры от 1173 до 1773 К (см. рис. 3).

Степень перехода никеля (α_{Ni}) в $\text{Ni}_{(\text{к})}$ при давлении 0,01 и 0,001 МПа во всем температурном интервале достигает до 9 %, основная масса никеля переходит в $\text{NiO}_{(\text{к})}$ — α_{Ni} составляет до 90 % (см. рис. 6). С повышением давления до 0,1 МПа степень перехода никеля в $\text{Ni}_{(\text{к})}$ равна 100 % в интервале $T = 573\div 1373$ К, а при увеличении температуры до 1773 К значение α_{Ni} снижается, достигая 99,99 % с началом перехода в газовую фазу (см. рис. 3).

Степень перехода углерода (α_{C}) при $T = 573\div 1373$ К и $P = 0,1$ МПа в системе отражает конденсированная фаза с содержанием $\text{C}_{(\text{к})}$ от 76 % при $T = 573$ К до 0 % при $T = 1173$ К и долей $\text{Fe}_3\text{C}_{(\text{к})}$, составляющей 13,3 % при $T \leq 973$ К. Газовая фаза перехода углерода представлена в виде соединений CO (от 0,01 до 99,7 % при $T = 573$ и 1773 К со-

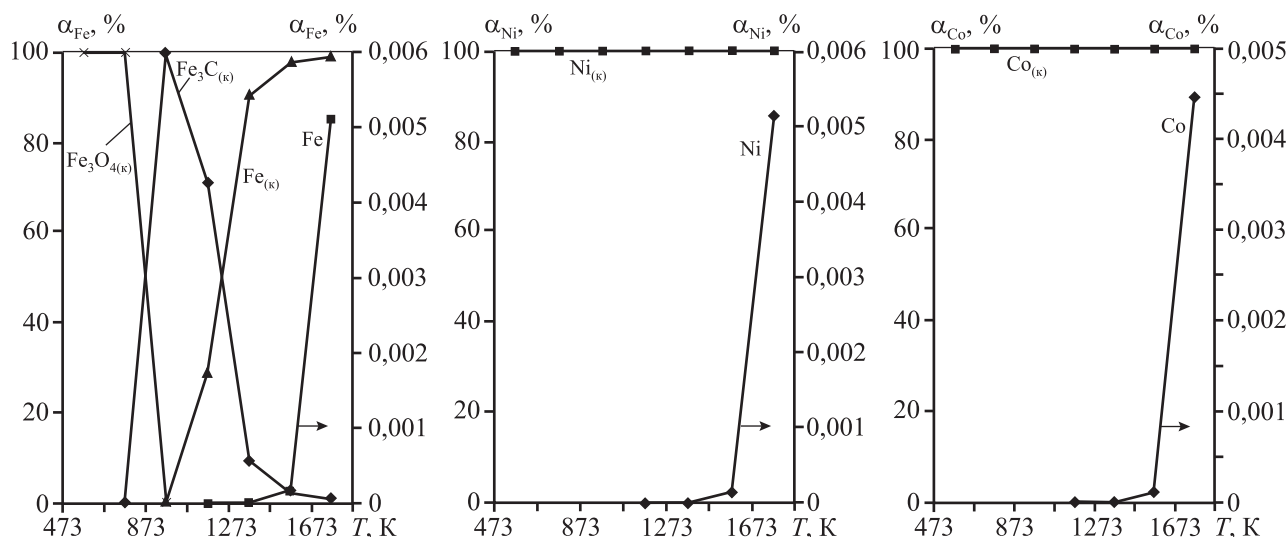


Рис. 3. Влияние температуры на степень распределения Fe, Ni, Co в условиях системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—NiO—CoO—C}$ при давлении 0,1 МПа

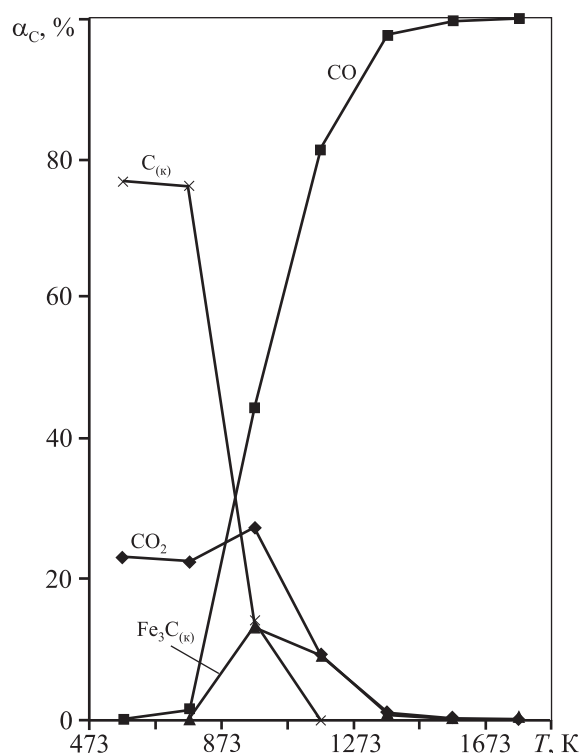


Рис. 4. Влияние температуры на степень перехода углерода в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--C}$ при давлении 0,1 МПа

ответственно) и CO_2 ($\alpha_C = 23,32\%$ при $T = 573\text{ K}$, уменьшаясь до $0,125\%$ при $T = 1773\text{ K}$) (см. рис. 4). Степень перехода углерода с уменьшением давления до интервала $0,001\text{--}0,01\text{ МПа}$ информативно приведена на рис. 5, из которого видно, что угле-

Таблица 2

Степень перехода кислорода, %, в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--C}$ при $T = 573\div 1773\text{ K}$ и давлении 0,1 МПа

T, K	Соединение		
	CO	CO_2	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(k)}$
573	0,013457	46,65329	53,33325
773	1,487957	45,17875	53,33329
973	44,70088	55,29912	0
1173	81,05912	18,94088	
1373	97,46458	2,535424	
1573	99,40930	0,590693	
1773	99,74875	0,251240	

род представлен соединениями CO_2 и CO с распределением в них соответственно $95,65\text{--}99,98\%$ и $4,32\text{--}0,048\%$ (при $P = 0,001\text{ МПа}$) и $95,66\text{--}99,99\%$ и $4,33\text{--}0,005\%$ (при $P = 0,01\text{ МПа}$).

Картина распределения кобальта в условиях системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--C}$ показана на рис. 3 и 6. Видно, что в интервале давлений $0,001\text{--}0,01\text{ МПа}$ он на $99,9\%$ представлен соединением $\text{CoO}_{(k)}$ (см. рис. 6), а с увеличением давления до $0,1\text{ МПа}$ (см. рис. 3) — распределяется в $\text{Co}_{(k)}$, причем в интервале $T = 600\div 1300\text{ K}$ степень перехода кобальта достигает 100% , а при дальнейшем увеличении температуры до 1773 K она снижается до $99,99\%$ с началом перехода в газовую фазу, подобно поведению Ni (см. рис. 3).

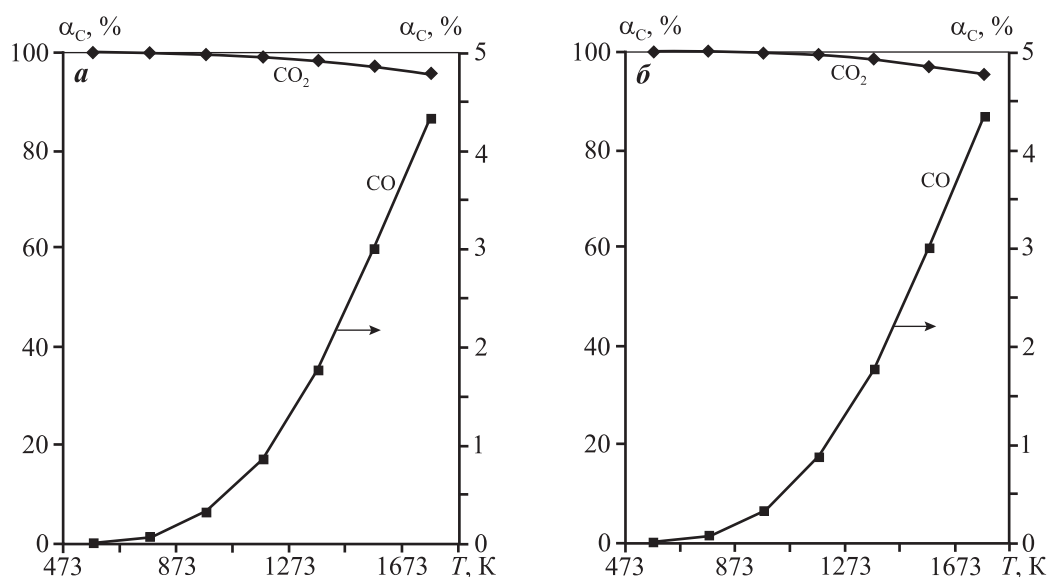


Рис. 5. Влияние температуры на степень перехода углерода в условиях системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--C}$ при $P = 0,01\text{ МПа}$ (а) и $0,001\text{ МПа}$ (б)

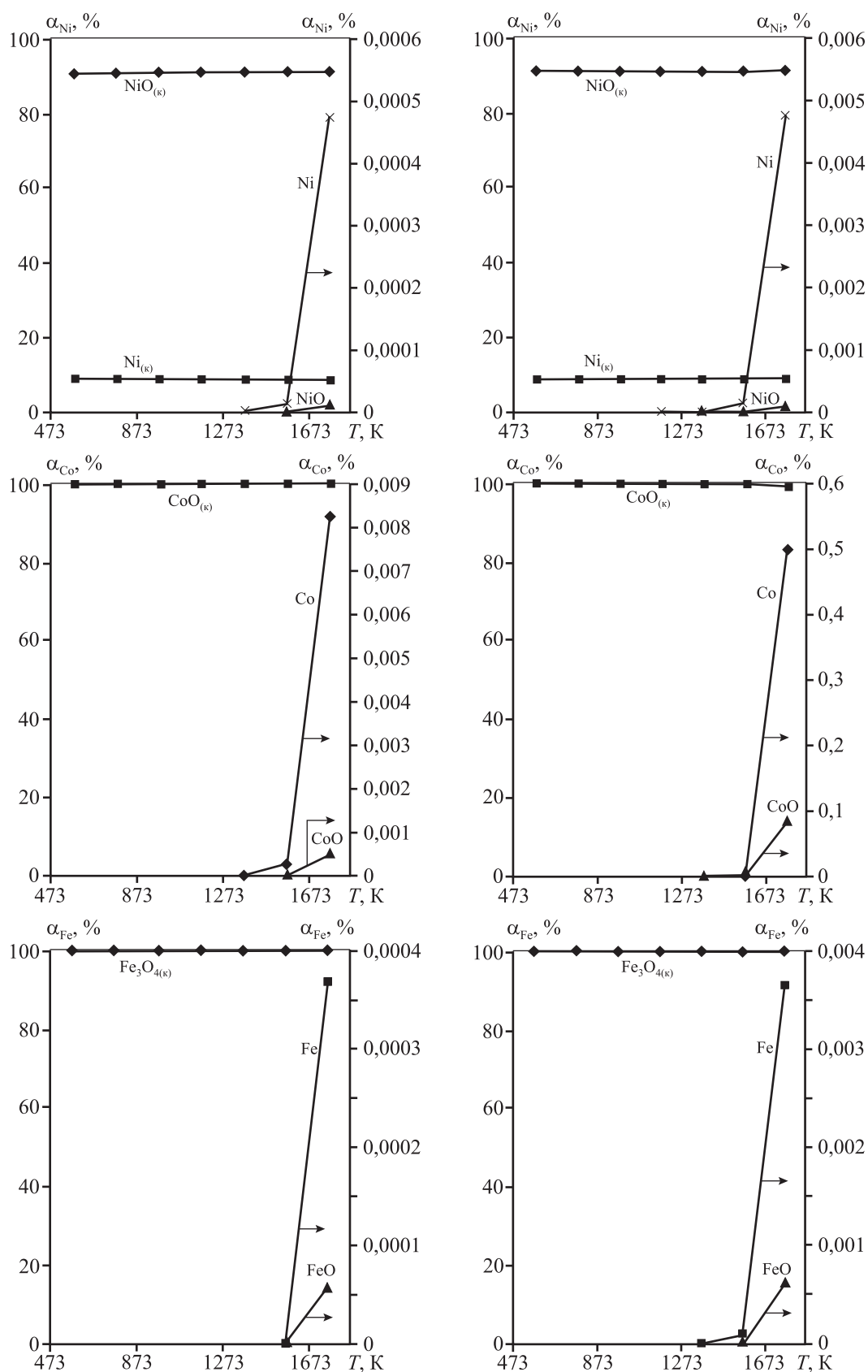
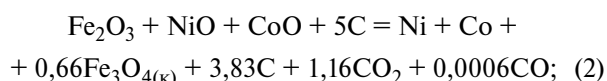


Рис. 6. Влияние температуры на степень перехода Ni, Co и Fe в условиях системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--CoO--C}$
 $P = 0,01$ МПа (слева) и $0,001$ МПа (справа)

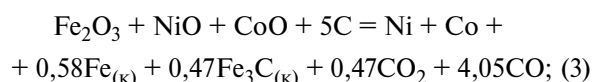
Кислород в рассматриваемой системе при $P = 0,1$ МПа переходит в $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})}$ до 53,33 % в температурном интервале 573–773 К, в CO_2 до 46,65 % при $T = 573$ К с уменьшением до 0,25 % при $T = 1773$ К и в CO , составляя 0,013–99,75 % при $T = 573$ –1773 К (табл. 2).

На основании проведенного термодинамического исследования в системе Fe_2O_3 – NiO – CoO – C получены следующие химические уравнения при температурах 573, 1173 и 1773 К:

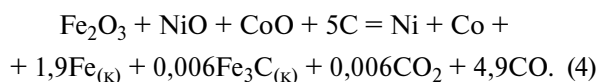
$T = 573$ К:



$T = 1173$ К:



$T = 1773$ К:



Заключение

По результатам термодинамического моделирования системы Fe_2O_3 – NiO – CoO – C в температурном интервале 573–1773 К и диапазоне давлений 0,001–0,1 МПа вытекают следующие выводы:

— оптимальный температурный интервал совместного восстановления железа, никеля и кобальта составляет 1373–1773 К при давлении 0,1 МПа, который характеризуется степенью перехода железа 90,49–99,05 %, никеля 99,994–99,9999 % и кобальта 99,995–99,9999 %;

— проведенные термодинамические расчеты совместного восстановления металлов из вышеприведенной системы подтверждают возможность получения ферросплава в виде ферроникеля.

Литература

1. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М. Никель. В 3 т. М.: Наука и технология, 2001.
2. Борбат В.Ф., Лещ И.Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1976.
3. Alibhai K.A.K., Dudeney A.W.L., Leak D.J., Agatzini S., Tzeferis P. Bioleaching and bioprecipitation of nickel and iron from laterites / FEMS Microbiol. Rev. 1993. Vol. 1–3. P. 87–96.
4. Sukla L.B., Panchanadikar V.V., Kar R.N. Regional Research Laboratory, Bhubaneswar 751013, Orissa, India // World J. Microbiol. Biotechnol. 1993. Vol. 9. No. 2. P. 255–257.
5. Живаева А.Б., Баилыкова Т.В., Дорошенко М.В., Горшков Г.В., Горшкова Т.И., Свиридов Л.И. Бактериальное выщелачивание силикатных никелевых руд // Цвет. металлы. 2007. No. 3. С. 65–67.
6. Seggiana M., Vitolo S., D'Antone S. Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin // Hydrometallurgy. Vol. 81. No. 1. 2006. P. 9–14.
7. Mohapatra S., Sengupta Ch., Nayak B.D., Sukla L.B., Mishra B.K. Effect of thermal pretreatment on recovery of nickel and cobalt from Sukinda lateritic nickel ore using microorganisms // Korean J. Chem. Eng. 2008. Vol. 25. P. 1070–1075.
8. Zhou Sh., Wei Y., Li B., Wang H., Ma B., Wang Ch. Chloridization and reduction roasting of high-magnesium low-nickel oxide ore followed by magnetic separation to enrich ferronickel concentrate // Metall. Mater. Trans. B. 2016. Vol. 47. P. 145–153.
9. Kim K.D., Huh W.W., Min D.J. Effect of FeO and CaO on the sulfide capacity of the ferronickel smelting slag // Metall. Mater. Trans. B. 2014. Vol. 45. P. 889–896.
10. Колесников А.С., Капсаямов Б.А., Колесникова О.Г., Кураев Р.М., Стрюковский И.А. Технология переработки отходов цинковой промышленности с получением ферросплава и возгонов цветных металлов // Вестн. ЮУрГУ. 2013. No. 1. С. 34–39.
11. Kolesnikov A.S. Kinetic investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2015. Vol. 56. No. 1. P. 1–5.
12. Колесников А.С. Термодинамическое моделирование получения ферросплава и возгонов цветных металлов в системе клинкервельцевания — углерод // Актуальные инновационные исследования: Наука и практика: Эл. науч. изд. 2013. No. 2. С. 12–17.
13. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002.
14. Синярев Г.В., Ватолин Н.А., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1962.
15. Трусов Б.Г. Термодинамический метод анализа высокотемпературных состояний и процессов и его практическая реализация. Дис. ... докт. техн. наук. М.: МВТУ, 1984.

References

1. Reznik I.D., Ermakov G.P., Shneerson Ya.M. *Nikel'* [Nickel]. Moscow: Nauka i tekhnologiya, 2001.
2. Borbat V.F., Leshch I.Yu. *Novye protsessy v metallurgii nikelya i kopal'ta* [New processes in metallurgy of nickel and cobalt]. Moscow: Metallurgiya, 1976.
3. Alibhai K.A.K., Dudeney A.W.L., Leak D.J., Agatzini S., Tzeferis P. Bioleaching and bioprecipitation of nickel and iron from laterites. *FEMS Microbiol. Rev.* 1993. Vol. 1—3. P. 87—96.
4. Sukla L.B., Panchanadikar V.V., Kar R.N. Regional Research Laboratory, Bhubaneswar 751013, Orissa, India. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 1993. Vol. 9. No. 2. P. 255—257.
5. Zhivayeva A.B., Bashlykova T.V., Doroshenko M.V., Gorshkov G.V., Gorshkova T.I., Sviridov L.I. Bakterial'noye vyshchelachivanie silikatnykh nikel'nykh rud [Bacterial leaching of silicate nickel ores]. *Tsvetnye metally.* 2007. No. 3. P. 65—67.
6. Seggiana M., Vitoloa S., D'Antoneb S. Recovery of nickel from Orimulsion fly ash by iminodiacetic acid chelating resin. *Hydrometallurgy.* Vol. 81. No. 1. 2006. P. 9—14.
7. Mohapatra S., Sengupta Ch., Nayak B.D., Sukla L.B., Mishra B.K. Effect of thermal pretreatment on recovery of nickel and cobalt from Sukinda lateritic nickel ore using microorganisms. *Korean J. Chem. Eng.* 2008. Vol. 25. P. 1070—1075.
8. Zhou Sh., Wei Y., Li B., Wang H., Ma B., Wang Ch. Chloridization and reduction roasting of high-magnesium low-nickel oxide ore followed by magnetic separation to enrich ferronickel concentrate. *Metall. Mater. Trans. B.* 2016. Vol. 47. P. 145—153.
9. Kim K.D., Huh W.W., Min D.J. Effect of FeO and CaO on the sulfide capacity of the ferronickel smelting slag. *Metall. Mater. Trans. B.* 2014. Vol. 45. P. 889—896.
10. Kolesnikov A.S., Kapsalyamov B.A., Kolesnikova O.G., Kuraev R.M., Stryukovskii I.A. Tekhnologiya pererabotki otkhodov tsinkovoi promyshlennosti s polucheniem ferrosplava i vozgonov tsvetnykh metallov. [The technology of recycling of waste zinc industry with the obtaining of ferroalloy and sublimates non-ferrous metals]. *Vestnik YuUrGU.* 2013. No. 1. P. 34—39.
11. Kolesnikov A.S. Kinetic investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 1. P. 1—5.
12. Kolesnikov A.S. Termodinamicheskoe modelirovanie polucheniya ferrosplava i vozgonov tsvetnykh metallov v sisteme klinker vel'tsevaniya — uglerod [Thermodynamic modeling of the obtaining of ferroalloy and sublimates non-ferrous metals in the system of the waelz clinker — carbon]. In: *Aktual'nye innovatsionnye issledovaniya: Nauka i praktika.* 2013. No. 2. P. 12—17.
13. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002.
14. Sinyarev G.V., Vatolin N.A., Moiseev G.K. Primenenie EVM dlya termodinamicheskikh raschetov metallurgicheskikh protsessov [The use of computers for thermodynamic calculations of metallurgical processes]. Moscow: Nauka, 1962.
15. Trusov B.G. Termodinamicheskii metod analiza vysokotemperaturnykh sostoyanii i protsessov i ego prakticheskaya realizatsiya [Thermodynamic method of analysis high temperature states and processes and its practical implementation]: Dissertation of Dr. Sci. (Tech.). Moscow: MVTU, 1984.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМ ГАЗООЧИСТКИ В АЛЮМИНИЕВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

© 2017 г. **Н.В. Головных, В.А. Бычинский, Л.М. Филимонова, К.В. Чудненко, И.И. Шепелев**

Институт геохимии (ИГХ) им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск

Статья поступила в редакцию 21.08.16 г., доработана 23.01.17 г., подписана в печать 25.01.17 г.

Показана возможность повышения эффективности систем газоочистки в алюминиевом производстве за счет совершенствования технологий улавливания и переработки жидких и твердых отходов. Предложен безотходный процесс рециклинга отходов «мокрой» газоочистки, позволяющий получать фторалюминаты с криолитовым модулем не более 1,8–2,0. В процессе переработки растворов газоочистки оптимальное соотношение фторалюминиевой кислоты и фторида натрия составляет 14 : 9 (г/кг_{H₂O}), что обеспечивает наиболее полное связывание алюмофторидных ионов в продукты регенерации. Интервал pH < 4 служит областью получения Na₅Al₃F₁₄ (с примесью AlF₃), при pH = 4÷6 происходит структурный переход от хиолита к криолиту Na₃AlF₆. Данный цикл предусматривает попутное получение сульфата алюминия и углеродистых концентратов, безотходную переработку фторидно-глиноземных шламов, а также использование диоксида углерода в процессах нейтрализации и очистки сточных вод. Рассчитаны оптимальные параметры, обеспечивающие снижение выбросов и улучшение баланса компонентов при внедрении «сухой» газоочистки в комбинированную (параллельную и последовательную) схему газоочистных и регенерационных сооружений.

Ключевые слова: газоочистные и регенерационные технологии, электролиз, растворы и шламы газоочистки, глинозем, фторалюминаты, сульфаты, рециклинг отходов, сокращение выбросов.

Головных Н.В. — канд. хим. наук, вед. инженер лаборатории экологической геохимии и физико-химического моделирования ИГХ СО РАН (664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а). E-mail: Golovnykh@igc.irk.ru.

Бычинский В.А. — канд. геол.-минер. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории ИГХ СО РАН, доцент кафедры геохимии Иркутского гос. университета (664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1). E-mail: val@igc.irk.ru.

Филимонова Л.М. — мл. науч. сотр. той же лаборатории ИГХ СО РАН. E-mail: l.filimonova2012@yandex.ru.

Чудненко К.В. — докт. геол.-минер. наук, зав. лабораторией экологической геохимии и физико-химического моделирования ИГХ СО РАН. E-mail: Chud@igc.irk.ru.

Шепелев И.И. — докт. техн. наук, профессор кафедры «Строительные материалы и технологии строительства» Сибирского федерального университета (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79). E-mail: Ekoing@mail.ru.

Для цитирования: Головных Н.В., Бычинский В.А., Филимонова Л.М., Чудненко К.В., Шепелев И.И. Повышение эффективности систем газоочистки в алюминиевом производстве // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 45–55. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-45-55.

Golovnykh N.V., Bychinskii V.A., Filimonova L.M., Chudnenko K.V., Shepelev I.I.

Increasing the efficiency of gas-scrubbing systems in aluminum production

The paper demonstrates the possibility of increasing the efficiency of gas scrubbing systems in aluminum production by improving technologies for trapping and treatment of liquid and solid waste. The paper proposes a non-waste process of «wet» gas scrubbing waste recycling, which makes it possible to obtain fluoroaluminates with a cryolite module of no greater than 1,8–2,0. During treatment of gas scrubbing solutions the optimum ratio of fluoroaluminium acid to sodium fluoride is 14 : 9 (g/kg_{H₂O}), which ensures the most complete bonding of aluminum fluoride ions into regeneration products. The pH interval <4 serves as the region for production of Na₅Al₃F₁₄ (admixed with AlF₃), with structural transition from the chiolite to the cryolite Na₃AlF₆ occurring at pH = 4÷6. This cycle provides for the simultaneous production of aluminum sulfate and carbon concentrates, non-waste treatment of fluoride-alumina slurries, and the use of carbon dioxide in processes of neutralization and treatment of sewage. The paper calculates optimum parameters which ensure emission reduction and improve the balance of components when introducing the «dry» gas scrubbing into a combined (parallel and sequential) scheme of gas scrubbing and regeneration facilities.

Keywords: gas scrubbing and regeneration technologies, electrolysis, solutions and slurries of gas scrubbing, alumina, fluoroaluminates, sulfates, waste recycling, emission reduction.

Golovnykh N.V. — Cand. Sci. (Chem.), leading engineer of the Laboratory of environmental geochemistry and physico-chemical modeling of the Institute of Geochemistry of the SB RAS (664033, Russia, Irkutsk, Favorskii str., 1a). E-mail: Golovnykh@igc.irk.ru.

Bychinskii V.A. — Cand. Sci. (Geol.-Miner.), senior researcher of the Laboratory of environmental geochemistry and physico-chemical modeling of the Institute of Geochemistry of the SB RAS, assistant professor of Department of geochemistry of the Irkutsk State University (664003, Russia, Irkutsk, Karl Marks str., 1). E-mail: val@igc.irk.ru.

Filimonova L.M. — researcher of the Laboratory of environmental geochemistry and physico-chemical modeling of the Institute of Geochemistry of the SB RAS. E-mail: l.filimonova2012@yandex.ru.

Chudnenko K.V. — Dr. Sci. (Geol.-Miner.), head of the Laboratory of environmental geochemistry and physico-chemical modeling of the Institute of Geochemistry of the SB RAS. E-mail: Chud@igc.irk.ru.

Shepelev I.I. — Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department «Building materials and construction technology», Siberian Federal University (660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodnyi pr., 79). E-mail: Ekoing@mail.ru.

Citation: Golovnykh N.V., Bychinskii V.A., Filimonova L.M., Chudnenko K.V., Shepelev I.I. Povyshenie effektivnosti sistem gazoochistki v alyuminievom proizvodstve. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 45–55.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-45-55.

Введение

Экологическая безопасность промышленных зон алюминиевых предприятий при непрерывном расходовании в электролизе сырьевых и анодных материалов требует применения высокотехнологичных методов улавливания выбросов, а также регенерации ценных компонентов [1–3]. При выпуске 1 т алюминия объем выбросов от сгорания анодов, возгонов и пыли, образующихся при загрузке и испарении сырья с поверхности расплава, забираемых от электролизеров в систему газоочистки вместе с подсосами воздуха, достигает 100–250 тыс. м³ (содержание аэрозолей и твердых веществ составляет 0,12–0,35 г/м³). Угарный газ, углеводороды, сажа, меркаптаны дожигаются, преобразуясь в менее опасные для окружающей среды вещества, а фториды, глинозем, сульфаты, карбонаты задерживаются поглотительными устройствами и после отделения от газов либо возвращаются в технологический процесс, либо используются в смежных производствах [4]. В результате степень улавливания примесей в устройствах газоочистки достигает 95–99 %. Вместе с тем проблема образующихся при «мокром» способе газоочистки тонкодисперсных отходов, которые сбрасываются на шламовое поле, остается нерешенной.

Анализ существующих методов

Технология «мокрой» газоочистки и регенерации — предусматривает стадию обеспыливания загрязненных газов в электрофильтрах для отделения фракции α -Al₂O₃ и крупнодисперсных минералов. На заключительной стадии улавливаются мелкодисперсные шламы и газы в аппаратах-абсорберах орошающего действия или промывных скрубберах [5]. Сода — основной реагент «мокрой» газоочистки — абсорбирует HF и другие соедине-

ния из отходящих газов, частично преобразуясь во фторид, сульфат и бикарбонат натрия (растворы имеют щелочность с pH ~ 8,5–9,5). Регенерационный продукт (гексафторалюминат натрия — Na₃AlF₆), синтезируемый при варке газоочистных растворов (концентрация 20–30 г_{NaF}/л) с добавкой алюмината натрия, имеет избыточный криолитовый модуль — NaF/AlF₃ (КМ ~ 3), что приводит при электролизе к дисбалансу натрия и требует повышенного расхода фторида алюминия [3].

Другой проблемой газоочистных растворов являются высокие содержания в них сульфатов (55–80 г_{Na₂SO₄}/л), что приводит к выделению мирабилита Na₂SO₄·10H₂O, осложняющего работу коммуникаций, особенно в зимнее время. Вместе с тем выделение мирабилита известным криогенным методом неэкономично [6].

Еще один недостаток — образование в газоочистных аппаратах накипи двойной соли Na₂SO₄·NaF.

«Сухой» способ газоочистки — реализован на ряде отечественных заводов с применением комбинированного метода в процессе адсорбционно-глиноземного улавливания фторидов из газовой фазы [7]. Сорбентом служит глинозем, что обусловлено возможностью его прямого использования в электролизе [4]. Процесс газоочистки осуществляется посредством пропускания газосырьевой смеси через реактор-адсорбер с вихревой колонной (трубой Вентури) или камерой «кипящего» слоя. Насыщенный глинозем отделяется в рукавных фильтрах с помощью импульсной регенерации.

Несмотря на целый ряд преимуществ, способ «сухой» очистки газов нуждается в оптимизации, так как его внедрение на электролизерах с самообжигающимися анодами (СА) [8] обуславливает

Таблица 1

Позитивные и негативные свойства технологических способов газоочистки

«Сухая» газоочистка	«Мокрая» газоочистка
Позитивные свойства	
1. Адсорбция на поверхности частиц глинозема фторсодержащих соединений и газов HF и NaAlF_4. 2. Утилизация фторированного глинозема в процесс электролиза алюминия. 3. Исключается необходимость содержания шламовых полей.	1. Смачивание твердых частиц и обеспыливание газов. 2. Улавливание растворами соды газов NaAlF_4, HF, SO_3, SO_2, частично CO_2, H_2S, COS, CO. 3. Удаление шламов и примесей (C, Na_2SO_4 и др.) из регенерационных продуктов.
Негативные свойства	
1. Низкая степень улавливания сернистых газов и оксидов углерода. 2. Содержание во фторированном глиноземе твердых отходов газоочистки, что приводит к загрязнению электролита частицами углерода.	1. Перерасход реагентов на переработку газоочистных растворов при регенерации фторидов и выводе сульфатов. 2. Применение системы водооборота, необходимость очистки сточных вод.

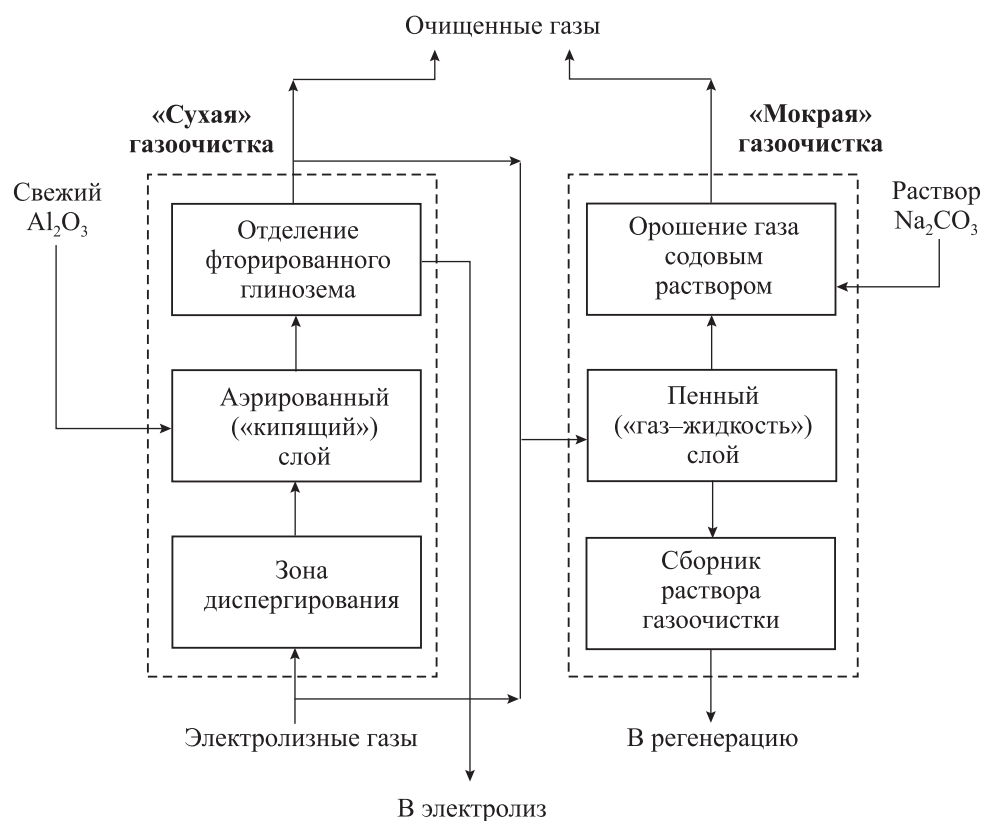


Рис. 1. Блок-схема технологических зон и процессов при совместной работе аппаратов «сухой» и «мокрой» газоочистки

накопление в электролите вредных примесей [9]. Чтобы ограничить накопление углерода, рециркуляцию глинозема при адсорбции и очистке пылегазовой смеси ограничивают 2–3 циклами либо подвергают оборотный криолит переплавке [10]. Наблюдается абразивное переизмельчение глинозема, что ведет к усиленному пылению и десорб-

ции фтора при загрузке в электролизеры. Из-за низкой способности глинозема улавливать нефторированные газы, в конце «сухой» схемы требуется установка «мокрых» скрубберов [6, 11, 12]. В табл. 1 представлены положительные и отрицательные стороны обеих технологий газоочистки.

На рис. 1 показаны основные принципы и тех-

нологические зоны в схемах «сухой» и «мокрой» газоочистки алюминиевого производства.

На практике, когда необходимо совместить «сухой» и «мокрый» способы, наиболее часто может встречаться параллельная схема соединения систем газоочистки, позволяющая обходиться минимальными затратами при реконструкции серий и корпусов электролиза. Схема «мокрого» хвоста (последовательный вариант) целесообразна, если предусматривается доотмывка газов от трудноулавливаемых аэрозолей и соединений серы.

Цели, задачи и методы исследования

В табл. 2 приводятся показатели уровня экологической безопасности алюминиевого производства в России с учетом удельных выбросов фтора

(при прогнозировании худшего и лучшего вариантов реконструкции).

Опыт показывает, что возможность совершенствования систем экологической безопасности заключается в создании комбинированных схем (рис. 2), обеспечивающих взаимное дополнение сильных сторон разных способов и процессов (см. рис. 1, табл. 1), что позволит создать наиболее эффективные технологии газоочистки и регенерации [13].

Высокая стоимость фтористых солей требует более полного рециклинга фторсодержащих компонентов газоочистки. Реконструкция отделений регенерации должна быть ориентирована на синтез хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), при получении которого расход натрия и фтора ниже, чем для Na_3AlF_6 , при одном и том же содержании AlF_3 . Это гарантирует

Таблица 2

Повышение экологической безопасности алюминиевого производства

Показатели экологической безопасности	Снижение удельных показателей, $\text{кг}_\text{F}/\text{т}_\text{Al}$			
	I этап Заводы первого поколения (1934–1960 гг.)	II этап Заводы второго поколения (1961–1985 гг.)	III этап Заводы, подвергшиеся реконструкции (после 2010 г.)	
			Худший вариант	Лучший вариант
Суммарные выбросы в атмосферу	с 14 до 6	с 6 до 3	до 1,5	до 0,5
Отходы газоочистки и регенерации	с 20 до 14	с 14 до 7	до 2,0–2,5	нет
Отходы демонтажа футеровки	с 17 до 10	с 10 до 6	до 4	до 2–3

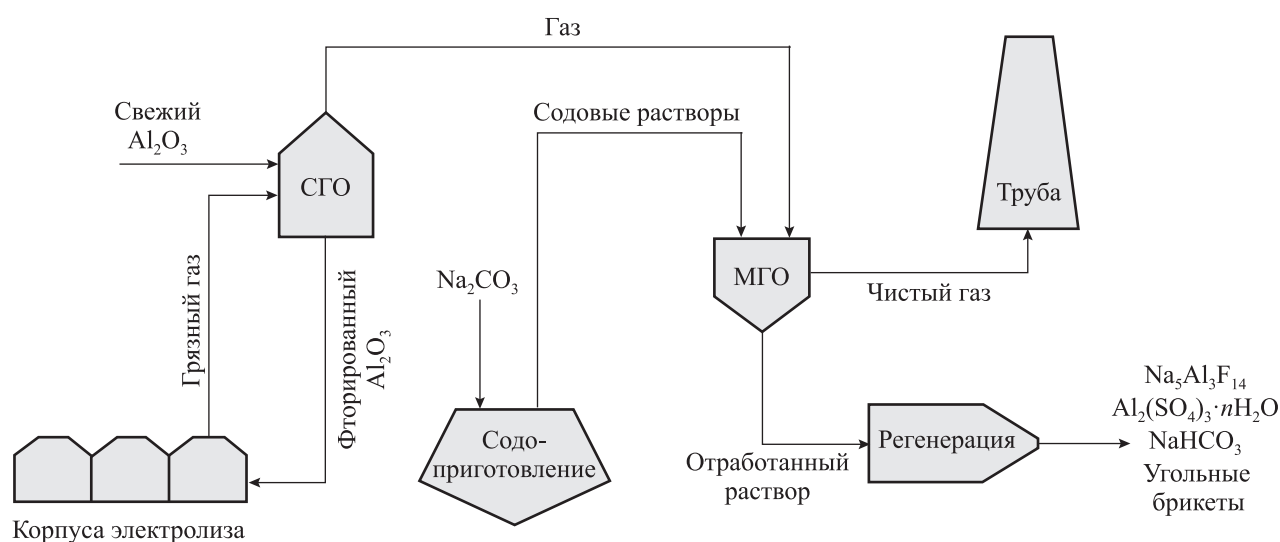


Рис. 2. Условная блок-схема безотходного комбинированного цикла «сухой» (СГО) и «мокрой» (МГО) газоочистки алюминиевого предприятия с сопутным получением хиолита, сульфата алюминия, соды и угольных брикетов

уменьшение удельного потребления соды и ограничивает накопление сульфатов, повышающих расход реагентов и КМ регенерационных фторидов.

Замена высокомодульных фторалюминатов на низкомодульные снижает при электролизе переизбыток удельного расхода фторида алюминия, уменьшая выбросы фтора [14, 15]. Снижение материальных потоков позволяет задействовать высвобождаемые аппараты и отстойники для эффективной переработки твердых отходов, в ходе которой осуществляются отделение фторидно-глиноземного концентрата и утилизация углеродсодержащего остатка [6]. Таким образом, вопросы оптимизации схемы получения алюминия требуют применения комплексных методов исследования. На этапе проведения геоэкологических и технологических исследований были использованы методики Института геохимии СО РАН (г. Иркутск), а также институтов ВАМИ (г. Санкт-Петербург) и СибВАМИ (г. Иркутск). Ряд научных тестов выполнен с помощью имитационных физико-химических моделей [16].

Результаты исследований и их обсуждение

Теоретические и экспериментальные исследования по синтезу фторалюминатов. Физико-химический анализ наиболее характерных химических реакций (табл. 3), выполненный на основании справочных и уточненных термодинамических данных [17], позволил предположить, что в структуру фторалюминатов входит определенное количество ионов натрия и различных по составу ионов фторалюминиевых кислот, которые обладают относительной устойчивостью в кислотной среде. В ряду таких известных ионов, как AlF_6^{3-} , AlF_5^{2-} и AlF_4^- , могут наблюдаться взаимно-структурные изменения и переходы.

Изменение щелочности-кислотности (рН), а также соотношения ионов натрия и водорода в

растворе [18] оказывает влияние на состав синтезированных соединений. В щелочной среде ион AlF_6^{3-} легко взаимодействует с ионами натрия, образуя осадок устойчивого гексафторалюмината натрия — Na_3AlF_6 (в этих условиях низкомодульные фторалюминаты не реализуются). В присутствии кислых фторсодержащих солей, например бифторида натрия (NaHF_2), который служит буфером кислотности растворов и одновременно реагентом, процессы синтеза завершаются выделением более стабильного хиолита ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$).

Зависимость равновесного состава фторсодержащих соединений от рН в системе, содержащей 0,6 моль_F/л, при температуре 80 °С (рис. 3) исследована методом физико-химического моделирования [19].

В модельном эксперименте варьировали соотношение фторалюминиевой кислоты и фторида натрия ($\text{H}_2\text{AlF}_5 : \text{NaF}$) от 13,5 : 7,3 до 6,8 : 14,9, что позволило проследить изменение состава растворов и твердых фаз при переходе от более кислых к нейтральным и щелочным условиям технологического синтеза. Изменение кислотно-щелочных условий достигалось введением дополнительных количеств HF и NaOH . Согласно результатам моделирования, содержание основных соединений фтора в растворе (AlF_3^0 , H_2AlF_5^0 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-}) не превышает 1,0–1,5 г/кг_{H₂O}. За исключением AlF_6^{3-} , эти компоненты существуют в растворах с рН = 4–6. Данная область соответствует границе структурного перехода синтезируемых твердых фаз от хиолита (в кислых растворах) к криолиту (в нейтральных и щелочных растворах), что хорошо подтверждается результатами экспериментальных исследований. Следовательно, данные соотношения исходных компонентов обеспечивают наиболее полное связывание ионов фтора в готовые продукты — фторалюминаты, включая получение низкомодульного хиолита. Извлечение фтора в готовый продукт достигает 88–95 %, а маточные растворы с остаточной концентрацией

Таблица 3

Изменение энергии Гиббса в процессах синтеза фторалюминатов в расчете на 1 структурную единицу AlF_3 (условия стандартные)

Реакция	ΔG , ккал	Реакция	ΔG , ккал
$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{Na}^+ = \text{Na}_3\text{AlF}_6\downarrow$	–20,9	$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{AlF}_3^0 + 3\text{HF}^0$	–8,7
$1/6\text{AlF}_6^{2-} + 2/6\text{AlF}_5^{2-} + 1/2\text{AlF}_4^- + 5/3\text{Na}^+ = 1/3\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}\downarrow$	–12,4	$\text{AlF}_6^{3-} + \text{Na}^+ + \text{H}^+ = \text{AlF}_4^- + \text{NaHF}_2^0$	–14,2
$\text{AlF}_6^{3-} + \text{H}^+ = \text{AlF}_5^{2-} + \text{HF}^0$	–3,6	$\text{AlF}_4^- + \text{Na}^+ + 2/3\text{NaHF}_2^0 = 1/3\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}\downarrow + 2/3\text{HF}^0$	–98,3

фторидов 3–4 г/кг_{H₂O} возвращаются в цикл газоочистки. Поскольку процесс проводится в закрытой аппаратуре и при температурах ниже кипения, потерями компонентов в газовую фазу можно пренебречь.

Согласно данным физико-химического моделирования (см. рис. 3), для получения низкомолекулярного продукта растворы газоочистки с концентрацией 25 г_{NaF}/л необходимо «закислить» до pH < 4,0. В этих условиях криолит полностью конвертируется в хиолит при остаточной кислотности 0,063 г-экв_{H₂AlF₃}/л. В интервале pH > 5,5 продуктом синтеза будет криолит, при pH = 5,5÷4,0 — смесь криолита и хиолита, при pH < 4,0 — хиолит (и частично AlF₃). Наблюдаемое в диапазоне pH ~ 1,0÷3,5 снижение концентрации AlF₃ в растворе до равновесных значений (<0,84 г/л) свидетельствует о возможности кристаллизации фторида алюминия в составе синтезированных алюмофторидов (КМ твердой фазы <1,5).

Титрованием лабораторных растворов было показано, что если pH достигает значения 3,83 (точка «закисления» газоочистных растворов), то при этом синтезируется продукт, отвечающий составу хиолита — Na₅Al₃F₁₄.

Были выполнены лабораторные исследования по приготовлению модельных растворов и синтезу низкомолекулярного криолита (хиолита) в соответствии с предлагаемой схемой переработки растворов газоочистки. Согласно технологической инструкции, рабочая концентрация соды в газо-

очистных растворах составляет 0,33 моль_{Na₂CO₃}/л (35 г_{Na₂CO₃}/л), что достаточно для получения 0,6 моль_{NaF}/л и последующего синтеза фторалюмината. В технологии получения хиолита концентрацию соды можно снизить до 0,21 моль_{Na₂CO₃}/л (22 г_{Na₂CO₃}/л). На получение минимальной для синтеза хиолита концентрации буферного компонента — 0,3 моль_{NaHF₂}/л — расходуется 0,15 моль_{Na₂CO₃}/л (16 г_{Na₂CO₃}/л).

В качестве исходных реагентов для синтеза хиолита использовались искусственно приготовленные фторалюминиевая кислота и раствор газоочистки. Фторалюминиевую кислоту готовили путем растворения навески Al(OH)₃ в плавиковой кислоте с концентрацией ~200 г_{HF}/л. Приготовленные растворы фторалюминиевой кислоты имели массовое соотношение AlF₃/HF = 1,4÷2,1 (молекулярное соотношение — от 1:3 до 1:2). В процессе синтеза растворы газоочистки (25 г_{NaF}/л) и растворы фторалюминиевой кислоты (240 г_{H₃AlF₆}/л), смешанные при соотношении аликвот ~250 : 45 (мл), подвергались обработке в мешалке при температуре 85 °С. После отделения осадка было получено 15,7 г Na₅Al₃F₁₄. Остаточная кислотность (pH = 3,76) нейтрализовалась избытком Al(OH)₃. В табл. 4 приведены результаты анализа раствора и синтезированного низкомолекулярного криолита (хиолита). После отделения осадка хиолита маточные растворы укреплялись расчетным количеством соды, что позволяло направить данные растворы в цикл газоочистки.

Результаты данных исследований могут служить в качестве расчетных данных для уточнения расходных показателей на получение 1 кг низкомолекулярного криолита (КМ ~ 1,7). Наряду с Al(OH)₃ в предлагаемой технологии можно использовать литиевые реагенты (LiOH, Li₂CO₃ и др.), что позволяет получить ценную оптимизирующую добавку — литийсодержащий криолит Na₃Li₃Al₂F₆ [20].

Совершенствование технологии переработки и утилизация жидких и твердых отходов газоочистки. Предлагаемая технология получения хиолита из отходов допускает одновременное использование растворов и шла-

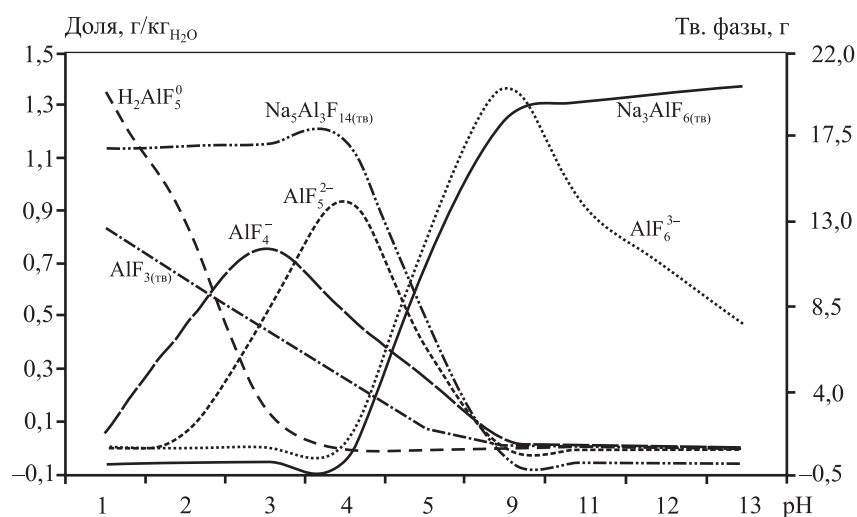


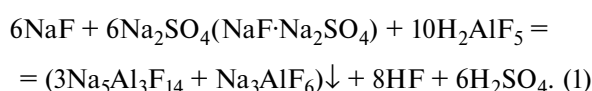
Рис. 3. Равновесный состав фторсодержащих ионов в растворе и количество твердых фаз в зависимости значений pH при взаимодействии фторалюминиевой кислоты с фторидом натрия

Таблица 4

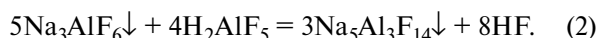
Результаты синтеза низкомолекулярного криолита (хиолита)

Концентрация маточного раствора, г/л		Химический состав осадка, мас.%/моль				Рентгенофазовый анализ твердой фазы
HF	H ₂ SO ₄	Na	Al	F	SO ₄	
		21,5/0,93	17,2/0,64	54,8/2,88	1,44/0,015	
14,07	25,37	Расчет КМ – 1,72 (примеси Al ₂ O ₃ – 0,05 моль, Na ₂ SO ₄ – 0,015 моль)				Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , α-Al ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₄

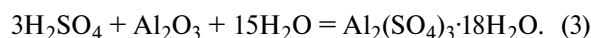
мов газоочистки и основана на взаимодействии фторидов (бифторидов) и сульфатов натрия со фторалюминиевыми кислотами:



Возникающий избыток плавиковой кислоты переводится в исходные фторалюминиевые кислоты путем взаимодействия с глиноземом (пригодны шламы газоочистки, содержащие 10–20 % Al₂O₃), что приводит к перекристаллизации оставшегося в шламах криолита в хиолит:



Хиолит, выделенный из пульпы известными методами, например с помощью промышленного способа флотации, утилизируется после кальцинации в процесс электролиза. Побочный продукт флотации (углеродистый остаток) после отделения и сушки используется для приготовления топливных брикетов [6, 10, 20]. Вместо не пользующегося спросом мирабилита-сырца нами предложен способ, предусматривающий при отсутствии в растворе ионов натрия (связаны в Na₅Al₃F₁₄) нейтрализацию избытка серной кислоты глиноземом (глиноземистыми шламами) с последующим концентрированием и кристаллизацией более востребованного сульфата алюминия (коагулянта):



Для выделения хиолита и сульфата алюминия молярные соотношения HF/AlF₃ в составе фторалюминиевых кислот поддерживаются от 2 до 3 (исходная кислотность среды 0,35–0,45 г-экв/л регулируется с помощью катионообменных фильтров) [20].

По другому варианту выделенный из шламов газоочистки фторидно-глиноземный концентрат может быть переработан в сырьевой продукт для электролиза с использованием растворов газо-

очистки, предварительно закисленных добавлением в них HF. Это дает возможность конверсировать содержащийся в них фторид в бифторид натрия, который взаимодействует с глиноземом концентрата с выделением регенерационной кислоты (H₃AlF₆). При обработке концентрата криолит (КМ ~ 3) частично подвергается перекристаллизации в хиолит (КМ ~ 1,7), поэтому в составе продукта будут получены смешанные фторалюминаты с КМ ~ 1,8÷2,1.

Установлено, что при внедрении комбинированных схем (см. рис. 1 и 2) создаются предпосылки для улавливания нефторированных (в том числе парниковых) газов. Среди известных методов выделения оксидов (в первую очередь CO₂) из выбросов металлургических производств следует отметить их улавливание газоочистными реагентами (например, растворами алкиламинов), однако их применение в промышленном масштабе неприемлемо ввиду отсутствия широкого спроса на выделяемые газообразные продукты [1, 11]. Поэтому за основу предлагаемого нами решения положен метод взаимодействия отходящих газов печей спекания с растворами глиноземного производства с попутным отделением ценных компонентов [6]. При карбонизации алюминатных растворов с помощью углекислоты дымовых газов выделяется осадок гидрата оксида алюминия, а в растворе накапливается сода (и сульфаты). Первый продукт идет на кальцинацию глинозема для электролиза, а сода (сульфаты) утилизируется в составе оборотного раствора в производство содопродуктов.

Степень использования диоксида углерода можно повысить за счет очистки шламовых и сточных вод методом карбонизации, в результате которой выделяется дополнительное количество глинозема, а очищенная вода поступает на восполнение потерь воды в оборотные системы. При расположении на площадке завода глиноземного производства очищенные от пыли газы электро-

лиза обрабатываются алюминатным раствором в карбонизаторах. При отсутствии глиноземного производства в состав скрубберных вод, содержащих избыток бикарбонатов, добавляется алюминат натрия, после чего процесс взаимодействия компонентов осуществляется в мешалках. При наличии в растворах фторида и алюмината натрия может быть получен глинозем, обогащенный ценной фторалюминиевой добавкой (включая AlF_3). Полученные попутно методом кристаллизации карбонаты, бикарбонаты, сульфаты и другие соли могут отгружаться потребителю в виде товарной продукции.

Оптимизация технологической схемы за счет «сухой» газоочистки. Для новых производственных серий, в частности для Иркутского алюминиевого завода, выполнен расчет соотношений компонентов в составе циркулируемого при выпуске 1 т Al глинозема (ЦГ), подаваемого в систему газоочистки (СГ) и возвращаемого в электролиз (ФГ) (табл. 5).

С учетом загрузки в реактор «сухой» газоочистки 1930 кг Al_2O_3 и запыленности газа в рукавном фильтре — $19,1 \text{ г/м}^3$ — степень улавливания подаваемых в газоотсос компонентов (7,6 кг HF , 11,8 кг твердых фторидов, 70,5 кг пыли) за 5–6 циклов сорбции составляет 96–97 %. Для более полного рециклинга компонентов в технологический процесс (до 99 %) требуется загрузка фторированного глинозема под корку электролита с использованием автоматизированной подачи глинозема (АПГ).

Для другого алюминиевого завода, где часть корпусов была переведена на «сухую» газоочистку (см. рис. 2), рассчитаны, с учетом «мокрой» очистки газов и утилизации растворов в систему регенерации, варианты оптимизации удельных балансовых показателей (на 1 т Al). В качестве исходных среднестатистических параметров приняты — расход: глинозема — 1934 кг, фторида алюминия — 36 кг, криолита — 48 кг; выход: отходов с газами газоотсоса — 59 кг (в том числе 37 кг шламов газоочистки), угольной пены — 52 кг, отходов фу-

Таблица 5

Распределение компонентов и примесей в циклах «сухой» газоочистки и электролиза

Процесс, компонент	1 цикл			3 цикл			6 цикл		
	СГ	ЦГ	ФГ	СГ	ЦГ	ФГ	СГ	ЦГ	ФГ
Подача глинозема, т/ч									
Газоочистка	4,5	0	4,5	2,4	2,1	4,5	2,4	2,1	4,5
Электролиз	—	—	2,4	—	—	2,4	—	—	2,4
Содержание во фторированном глиноземе, мас. %									
Твердые фториды	—	—	0,5	—	0,8	0,9	—	1,0	1,0
HF	—	—	0,8	—	1,1	1,3	—	1,4	1,4
Углерод (сажа)	—	—	0,5	—	0,7	0,8	—	0,8	0,9

Таблица 6

Оптимизация баланса компонентов при внедрении «сухой» (при существующей «мокрой») газоочистки на алюминиевом заводе

Статьи поступления и удаления компонентов	Изменение удельного количества, кг/т $_{Al}$		
	F	Na	Al
Поступление:			
с фтористыми солями	с 41,6 до 28,9	с 12,8 до 7,5	с 16,8 до 11,5
с глиноземом свежим	менее 0,1	с 5,8 до 4,2	отсутс.
с глиноземом фторированным	с 0 до 8,1	с 0 до 4,3	с 0 до 0,3
Всего	с 41,6 до 37,0	с 18,6 до 16,0	с 16,8 до 11,8
Удаление:			
с газоотсосом	с 23,2 до 20,6	с 6,1 до 4,6	с 4,1 до 3,5
с угольной пеной	с 12,2 до 10,7	с 6,3 до 5,8	с 4,6 до 3,0
с отработанной футеровкой	с 6,2 до 5,7	с 6,0 до 5,6	с 7,9 до 5,3
Всего	с 41,6 до 37,0	с 18,6 до 16,0	с 16,8 до 11,8

теровки — 35 кг. Из табл. 6 видно, что за счет сокращения потребления фтористых солей общий расход фтора может быть уменьшен на 11,1 %, натрия — на 14,0 %.

В результате расход глинозема на регенерацию криолита снижается на 29,8 %. Уменьшение выпуска регенерационных фторидов компенсируется утилизацией фторированного глинозема. Другим преимуществом комбинированной схемы является сокращение водооборота и объемов переработки растворов. В дальнейшем количество выбросов можно снизить за счет стабилизации состава электролитов и уменьшения возгонов, для чего целесообразно применение комплексных добавок (LiF , B_2O_3 и др.) [20]. Рекомендуется увеличивать долю свежего глинозема и переходить на прямоточный режим «сухой» газоочистки при электролизе с СА (при нестабильном качестве анодов). Это ограничивает поступление углерода в газоотсос до 2,5–3,0 кг/т_{Al}, а его дожигание в горелках после электролизеров или непосредственно в электролизерах с обожженными анодами (ОА) ведет к существенному снижению выбросов.

В результате модернизации газоочистных и регенерационных технологий, а также оснащения модульными установками новых цехов и перевода электролизеров на модернизированный способ очистки газов («мокрая» плюс «сухая» газоочистка) существенно улучшается рециклинг ценных компонентов. За счет оптимизации сырьевых потоков стабилизируются режимы производства, сокращаются удельные объемы выбросов и количество отработанных материалов, создаются условия для полной утилизации растворов газоочистки и переработки отходов.

Заключение

Таким образом, развитие и совершенствование технологии алюминиевого производства должно предусматривать комбинированные схемы, обеспечивающие согласованное использование положительных свойств систем газоочистки. Высокая эффективность «мокрой» газоочистки (улавливание и регенерация компонентов растворами, кристаллизация солевых продуктов), дополняемая достоинствами «сухих» методов (адсорбция и рециклинг компонентов глиноземом, прекращение шламовых сбросов), ведет к улучшению технологического и экологического баланса. При этом можно снизить степень загрязнения электролита

и промпродуктов вредными примесями (углеродом). Возможны параллельный и последовательный варианты соединения «сухой» и «мокрой» систем в общую схему газоочистного оборудования.

При изучении процессов регенерации ценных компонентов доказана возможность синтеза низкомодульных фторалюминатов с использованием растворов газоочистки и фторалюминиевых кислот. Расчет и моделирование физико-химических процессов показали, что при взаимодействии фторалюминиевой кислоты и фторида натрия равновесная концентрация соединений фтора в растворе уменьшается с 20–25 до 1,0–1,5 г/кг_{H₂O}. Соотношение $\text{H}_2\text{AlF}_5 : \text{NaF} \sim 14 : 9$ (г/кг_{H₂O}) обеспечивает наиболее полное связывание алюмофторидных ионов в регенерируемые продукты. Интервал $\text{pH} < 4$ служит областью получения хиолита $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (с примесью AlF_3), при $\text{pH} = 4\div 6$ происходит структурный переход от хиолита к криолиту. Извлечение фтора в готовый продукт достигает 88–95 %, маточные растворы возвращаются в цикл газоочистки.

На базе газоочистных и регенерационных технологий организуется полный цикл переработки отходов газоочистки с получением товарных продуктов — низкомодульного криолита (хиолита), ценного коагулянта (сульфата алюминия) и топливных (углеродистых) концентратов. Выход продуктов возрастает за счет активной перекристаллизации и более полного разделения компонентов. Карбонизация газоочистных растворов и сточных вод повышает степень регенерации глинозема и способствует утилизации нефторированных газов (диоксидов углерода и серы).

В ходе оптимизации технологической схемы (с применением «сухой» газоочистки) определены соотношение, число циклов сорбции и степень улавливания, обеспечивающие необходимую степень насыщения глинозема компонентами в адсорбере и условия обеспыливания аэрированных смесей на выходе из газоочистного фильтра. Расчеты показали возможность улучшения технологического и экологического баланса алюминиевого производства за счет уменьшения удельного расхода компонентов при внедрении «сухой» газоочистки. В результате реконструкции систем газоочистки и регенерации снижаются удельные нормы расхода сырья и энергии. Это позволяет уменьшить общий расход реагентов (соды) на 30–35 %. Использование хиолита устраняет дисбаланс натрия при электролизе и снижает потребление

фторида алюминия с 30–35 до 15–20 кг/т_{Al} (соответственно уменьшаются выбросы фтора).

Литература

1. Гринберг И.С. Экология и безопасность в производстве алюминия. СПб.: Изд-во МАНЭБ, 2006.
2. Nordheim E. Environmental regulations and performance for European smelters // *Light Metals* / Ed. H. Kvande. TMS, 2005. P. 275–277.
3. Dando N.R., Tang R. Impact of tending practices on fluoride evolution and emission aluminum smelting pots // *Light Metals* / Ed. T.J. Galloway. Wiley-TMS, 2006. Vol. 2. P. 203–206.
4. Буркат В.С., Калужский Н.А., Смола В.И., Сафарова Л.Е. Современное состояние и пути повышения экологической безопасности производства алюминия // *Цвет. металлы*. 2001. No. 12. С. 89–94.
5. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. СПб: Изд. МАНЭБ, 2004.
6. Головных Н.В., Бычинский В.А., Филимонова Л.М., Чудненко К.В. Оптимизация рециклинга фторсодержащих соединений в производстве алюминия // *Цвет. металлургия*. 2015. No. 5. С. 64–69.
7. Clouter B., Dumortier P., Caratge B. A novel reactor / filter concept for dry scrubbing // *Light Metals* / Ed. R. Huglen. TMS, 1997. P. 187–190.
8. Pedersen T.B. The Soderberg cell technology — present performance, challenges and possibilities // *Light Metals* / Ed. J.L. Anjier. Minerals, Metals & Materials Society, 2001. P. 489–495.
9. Shuk L., Wedde G. Removal of impurities from dry scrubbed fluorideenriched alumina // *Light Metals* / Ed. W. Hale. Minerals, Metals & Materials Society, 1996. P. 399–403.
10. Головных Н.В., Истомин С.П., Веселков В.В., Куселев А.И. Разработка процессов термогрануляции при утилизации фторсодержащих отходов // *Экология пром. пр-ва*. 2003. No. 1. С. 39–46.
11. Lamb W.D. Role and fate of SO₂ in the aluminium reduction cell dry scrubbing system. Metallurgical society of AIME // *Light Metals* / Ed. W.S. Peterson. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1979. P. 909–925.
12. Haberl A., Langle J.F. Dry and wet scrubbers for High-Amperage Pots Some Recent Development // *Light Metals* / Ed. W. Schneider. TMS, 2002. P. 269–276.
13. Wedde G., Opsahl T., Henriksen P.P. Experiences with high performance dry and wet scrubbing systems for potlines // *Light Metals* / Ed. A.T. Tabereaux. TMS, 2004. P. 357–360.

14. Darnedde E. Estimation of fluoride emissions to the atmosphere // *Light Metals* / Ed. B.J. Welch. Minerals, Metals & Materials Society, 1998. P. 317–322.
15. Iffert M., Kuenkel M., Skillas-Kazacos M., Welch B. Reduction of the emission from the Trimet aluminum smelter (optimizing dry scrubber operations and its impact on process operations) // *Light Metals* / Ed. T.J. Galloway. Wiley-TMS, 2006. Vol. 2. P. 195–201.
16. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2010.
17. Дорогокупец П.И., Карпов И.К., Лашкевич В.В., Найгебауэр В.А., Казьмин Л.А. Изобарно-изотермические потенциалы минералов, газов и компонентов водного раствора в программном комплексе «Селектор» // *Физико-химические модели в геохимии*. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. С. 124–147.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.
19. Головных Н.В., Бычинский В.А., Мухетдинова А.В., Шенелев И.И., Чудненко К.В. Использование метода компьютерного физико-химического моделирования при исследовании технологических процессов и систем // *Сб. докл. III междунар. конгр. «Цветные металлы-2011»*. Красноярск: ООО «Версо», 2011. С. 203–210.
20. Головных Н.В., Бычинский В.А., Тупицын А.А., Шенелев И.И. Оптимизация технологической схемы регенерации фтористых солей в условиях современного алюминиевого производства // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2006. No. 2. С. 12–18.

References

1. Grinberg I.S. *Ekologiya i bezopasnost' v proizvodstve alyuminiya* [Ecology and safety in the production of aluminum]. St. Petersburg: MANEB, 2006.
2. Nordheim E. Environmental regulations and performance for European smelters. In: *Light Metals*. Ed. H. Kvande. TMS, 2005. P. 275–277.
3. Dando N.R., Tang R. Impact of tending practices on fluoride evolution and emission aluminum smelting pots. In: *Light Metals*. Ed. T.J. Galloway. Wiley-TMS, 2006. Vol. 2. P. 203–206.
4. Burkat V.S., Kaluzhskiy N.A., Smola V.I., Safarova L.E. *Sovremennoe sostoyanie i puti povysheniya ekologicheskoi bezopasnosti proizvodstva alyuminiya* [Current state and ways to improve the environmental safety of the production of aluminum]. *Tsvetnye metally*. 2001. No. 12. P. 89–94.

5. Kulikov B.P., Istomin S.P. Pererabotka otkhodov alyuminievogo proizvodstva [Recycling aluminum production]. St. Petersburg: MANEB, 2004.
6. Golovnykh N.V., Bychinskiy V.A., Filimonova L.M., Chudnenko K.V. Optimizatsiya retsiklinga ftorsoderzhashchikh soedinenii v proizvodstve alyuminiya [Optimizing recycling fluorine-containing compounds in the production of aluminum]. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 64–69.
7. Clouter B., Dumortier P., Caratge B. A novel reactor / filter concept for dry scrubbing. In: *Light Metals*. Ed. R. Hugglen. TMS, 1997. P. 187–190.
8. Pedersen T.B. The Soderberg cell technology — present performance, challenges and possibilities. In: *Light Metals*. Ed. J.L. Anjier. Minerals, Metals & Materials Society, 2001. P. 489–495.
9. Shuk L., Wedde G. Removal of impurities from dry scrubbed fluoride-enriched alumina. In: *Light Metals*. Ed. W. Hale. Minerals, Metals & Materials Society, 1996. P. 399–403.
10. Golovnykh N.V., Istomin S.P., Veselkov V.V., Kiselev A.I. Razrabotka protsessov termogranulyatsii pri utilizatsii ftorsoderzhashchikh otkhodov [Development of thermal processes of granulation for recycling of fluorine-containing waste]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2003. No. 1. P. 39–46.
11. Lamb W.D. Role and fate of SO₂ in the aluminium reduction cell dry scrubbing system. Metallurgical society of AIME. In: *Light Metals*. Ed. W.S. Peterson. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1979. P. 909–925.
12. Haberl A., Langle J.F. Dry and wet scrubbers for High-Amperage Pots Some Recent Development. In: *Light Metals*. Ed. W. Schneider. TMS, 2002. P. 269–276.
13. Wedde G., Opsahl T., Henriksen P.P. Experiences with high performance dry and wet scrubbing systems for potlines. In: *Light Metals*. Ed. A.T. Tabereaux. TMS, 2004. P. 357–360.
14. Dervede E. Estimation of fluoride emissions to the atmosphere. In: *Light Metals*. Ed. B.J. Welch. Minerals, Metals & Materials Society, 1998. P. 317–322.
15. Iffert M., Kuenkel M., Skillas-Kazacos M., Welch B. Reduction of the emission from the Trimet aluminum smelter (optimizing dry scrubber operations and its impact on process operations). In: *Light Metals*. Ed. T.J. Galloway. Wiley-TMS, 2006. Vol. 2. P. 195–201.
16. Chudnenko K.V. Termodinamicheskoe modelirovanie v geokhimii: teoriya, algoritmy, programmnoe obespechenie, prilozheniya [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, applications]. Novosibirsk: Geo, 2010.
17. Dorogokupets P.I., Karpov I.K., Lashkevich V.V., Naigebauer V.A., Kaz'min L.A. Izobarno-izotermicheskie potentsialy mineralov, gazov i komponentov vodnogo rastvora v programmnom komplekse «Selektor». In: *Fiziko-khimicheskie modeli v geokhimii* [Isobaric-isothermal potential of minerals, gas and water components of the solution in the «Selector» software package. In: *Physico-chemical models in geochemistry*]. Novosibirsk: Nauka, 1988. P. 124–147.
18. Lur'e Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoi khimii [Handbook of analytical chemistry]. Moscow: Khimiya, 1971.
19. Golovnykh N.V., Bychinskiy V.A., Mukhetdinova A.V., Shepelev I.I., Chudnenko K.V. Ispol'zovanie metoda komp'yuternogo fiziko-khimicheskogo modelirovaniya pri issledovanii tekhnologicheskikh protsessov i system. In: *Sbornik dokladov III mezhdunarodnogo kongressa «Tsvetnye metally-2011»* [The use of computer modeling of physical and chemical technology in the study of processes and systems. In: *Proceedings of the III International Congress «Non-Ferrous Metals 2011»*]. Krasnoyarsk: Verso, 2011. P. 203–210.
20. Golovnykh N.V., Bychinskiy V.A., Tupitsyn A.A., Shepelev I.I. Optimizatsiya tekhnologicheskoi skhemy regeneratsii ftoristykh solei v usloviyakh sovremenno-go alyuminievogo proizvodstva [Optimization of the technological scheme of the regeneration of fluorides in the conditions of modern aluminum production]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2006. No. 2. P. 12–18.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА АНИОНИТЕ АН-31

© 2017 г. **О.В. Черемисина, М.А. Пономарева, В.Н. Сагдиев**

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург

Статья поступила в редакцию 30.04.16 г., доработана 10.07.16 г., подписана в печать 18.10.16 г.

Изучена сорбция алюминия и галлия в виде гидроксокомплексов на слабоосновном анионите АН-31 при температуре 298 К из модельных растворов. На основе экспериментальных данных определены формы сорбирующихся ионов твердой фазой анионита. В слое Штерна–Гельмгольца проходит сорбция пентагидроксиалюминат- и пентагидроксигаллат-ионов. Рассчитаны значения кажущихся констант и энергий Гиббса ионообменных равновесий. Полученные значения полной обменной емкости галлат-ионов 55–58 г/кг в статических условиях обуславливают использование анионообменной смолы АН-31 в процессе концентрирования ионов галлия из щелочных алюминатных растворов.

Ключевые слова: глиноземное производство, щелочные алюминатные растворы, галлат-ионы, алюминат-ионы, слабоосновные аниониты, сорбция, формы сорбирующихся ионов.

Черемисина О.В. — докт. техн. наук, зав. кафедрой общей и физической химии Санкт-Петербургского горного университета (199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2). E-mail: ovcheremisina@yandex.ru.

Пonomareva М.А. — канд. хим. наук, ассистент той же кафедры. E-mail: ponomareva@spmi.ru.

Сагдиев В.Н. — аспирант той же кафедры. E-mail: 2v0ald2i8m9@gmail.com.

Для цитирования: Черемисина О.В., Пономарева М.А., Сагдиев В.Н. Сорбционное извлечение галлия и алюминия из щелочных растворов на анионите АН-31 // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 56–64.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-56-64.

Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N.

Sorption extraction of gallium and aluminum from alkaline solutions on the AN-31 anion-exchange resin

The paper studies sorption of aluminum and gallium in the form of hydroxocomplexes on the AN-31 weak-basic anion-exchange resin at a temperature of 298 K from standardized test solutions. On the basis of experimental data the paper determines forms of ions sorbed by the solid phase of the anion-exchange resin. Sorption of pentahydroxoaluminate and pentahydroxogallate ions occurs in the Stern-Helmholtz layer. The paper calculates values of apparent constants and Gibbs energies of ion-exchange equilibrium. The obtained values for the full exchange capacity of gallate ions equal to 55–58 g/kg under static conditions cause the use of the AN-31 anion-exchange resin in the concentration of gallium ions from alkaline aluminate solutions.

Keywords: alumina production, alkaline aluminate solutions, gallate ions, aluminate ions, weak-basic anion-exchange resins, sorption, forms of sorbed ions.

Cheremisina O.V. — Dr. Sci. (Tech.), head of the Department of general and physical chemistry (GPC), Saint-Petersburg Mining University (SPMU) (199106, Russia, Saint-Petersburg, Vasil'evskii island, 21 line, 2). E-mail: ovcheremisina@yandex.ru.

Ponomareva M.A. — Cand. Sci. (Chem.), assistant of the Department of GPC, SPMU. E-mail: mashulka-05@mail.ru.

Sagdiev V.N. — graduate student of the Department of GPC, SPMU. E-mail: 2v0ald2i8m9@gmail.com.

Citation: Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N. Corbtsionnoe izvlechenie galliya i alyuminiya iz shchelochnykh rastvorov na anionite AN-31. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 56–64.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-56-64.

Введение

Одним из наиболее эффективных методов извлечения и концентрирования галлия, а также его очистки от сопутствующих компонентов может стать ионный обмен [1–3]. Исходным сырьем для промышленного извлечения галлия являются щелочные алюминатные растворы, получаемые при

переработке бокситов по способу Байера. Содержание галлия в промышленных растворах, используемых в качестве оборотных, достигает 0,2–0,3 г/л при концентрациях Na_2O и Al_2O_3 соответственно 200–300 и 100–120 г/л, в промывных водах — 0,02–0,04 г/л (Na_2O — 30 г/л, Al_2O_3 — 10 г/л) [4]. В ус-

ловиях глиноземного производства галлий вместе с алюминием переходит в раствор в виде галлата натрия, однако такие растворы в основной массе содержат алюминат натрия и небольшие количества галлата натрия [5, 6].

В сферу ионного обмена могут включаться процессы, сопровождающиеся изменением заряда обменивающихся ионов. Ввиду того, что процесс ионного обмена галлия из алюминатных растворов недостаточно детально освещен в литературе, представляло интерес выяснить поведение галлия в этом процессе с использованием слабоосновных ионообменных смол.

Целью настоящей работы являлось установление форм сорбируемых ионов галлия и алюминия твердой фазой анионита путем термодинамических расчетов, проведенных на основании экспериментальных исследований, и определение термодинамических функций, характеризующих избирательность ионного обмена.

На основании криоскопических исследований, результатов спектроскопии комбинационного рассеяния, определенных значений коэффициентов диффузии выявлено, что в щелочной области существует только один вид галлат-иона, соответствующий форме $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ или сольватированной форме $[\text{Ga}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-$ подобно алюминат-иону [7–11].

Наибольшей сорбционной емкостью по галлию обладают аниониты АВ-16 и АН-31 [12]. Анионит АВ-16 относится к числу полифункциональных высокоосновных анионитов конденсационного типа, анионит АН-31 представляет собой высокомолекулярное полимерное соединение трехмерной гелевой структуры. Слабоосновный анионит АН-31, содержащий в качестве активной функциональной группы вторичные и третичные алифатические аминогруппы, должен обмениваться ионами лишь при $\text{pH} < 7$. Проникая в фазу смолы, ионы металла создают такие условия, при которых возможна диссоциация координационно связанной воды, однако высокую сорбционную емкость по галлию и алюминию из высокощелочных растворов сложно объяснить простым уравнением ионного обмена.

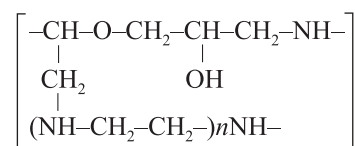
В работе [12] отмечена сверхэквивалентная сорбция анионитом АН-31 меди, алюминия, галлия и свинца из щелочных растворов, которую устойчиво наблюдали только при длительности 24 ч термостатирования. Авторы создали специальные условия для существования необменного поглощения

ионов и высказали вероятность образования полимеризованных форм гидроксокомплексов галлия и алюминия в твердой фазе ионита, образование которых возможно только в случае взаимодействия групп анионита с гидроксоформами металлов. Однако сверхэквивалентная сорбция возникает в системе после завершения ионного обмена, и эффективность применения ионообменных колонн в технологическом процессе зависит от параметров ионообменного равновесия и скорости движения раствора. Поэтому в литературе значение полной обменной емкости (ПОЕ) по галлию из щелочных растворов в процессе ионного обмена составляет $\sim 40 \div 5$ мг/г [4, 12].

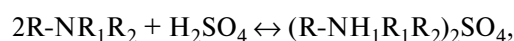
Существенную роль в ионообменном процессе играет электростатическое взаимодействие между ионами во внутреннем электролите, выраженное в большей степени, чем во внешнем растворе, что обусловлено меньшей степенью гидратации ионов в концентрированном растворе фазы ионита, меньшим средним расстоянием между ионами и более низкой диэлектрической проницаемостью [2, 13]. Все перечисленные факторы могут приводить к изменению формы сорбирующихся ионов в процессе ионного обмена.

Методика эксперимента

Было проведено исследование сорбции галлия и алюминия из щелочных растворов в виде анионных гидроксокомплексов с использованием слабоосновного анионита АН-31, который имеет следующую структурную формулу:

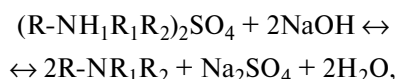


Полная статическая обменная емкость составляет не менее $2,6$ мэкв/см³, динамическая обменная емкость — не менее $1,28$ мэкв/см³ [14]. Перед экспериментом анионит переводили в OH^- -форму согласно методике [15]. При обработке слабоосновного анионита кислотой происходит сорбция молекул кислоты:



где $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2$.

При дальнейшей обработке анионита щелочью протекает процесс с возвратом анионита в форму свободного основания:



которую можно условно представить в виде $R_3N \cdot H_2O_{(s)}$.

Сорбцию индивидуальных анионных комплексов в статических условиях проводили из модельных растворов с содержанием алюминия от 0,0124 до 0,4337 моль/кг и галлия от 0,0023 до 0,3081 моль/кг в течение 4—5 ч. После достижения равновесия концентрация ионов металлов не изменялась во времени. Сорбцию гидроксогаллат-ионов осуществляли как в присутствии 0,1 моль/кг алюминия, так и в отсутствие такового в щелочных растворах NaOH концентрацией 1,25—1,30 моль/л.

Величину сорбции гидроксоалюминат- и гидроксогаллат-ионов определяли в статических условиях при температуре 298 К, соотношении фаз Т : Ж = 10 и постоянной ионной силе 1,25—1,30 моль/кг (NaOH) методом переменных концентраций с использованием термостатированного перемешивающего устройства «Gesellschaft für Labortechnik mbHD-30938 Burgwedel» (Германия). Содержание галлия и алюминия в исходных и равновесных растворах измеряли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра «PANanalytical Epsilon3» (Нидерланды) и спектрофотометрическими методами с ксиленоловым оранжевым и эриохромцианином R [16]. Достоверность значений равновесных концентраций ионов галлия и алюминия в растворах подтверждена сходимостью результатов указанных методов анализа.

Результаты и их обсуждение

Значения исходных (C_0) и равновесных (C_∞) концентраций ионов алюминия и галлия в исследуемом растворе, величины сорбции (Γ), среднеионные коэффициенты активности (γ) соответствующих соединений приведены в табл. 1. В силу основной зависимости величин γ от заряда ионов и ионной силы раствора и слабой зависимости от индивидуальной природы аниона значения γ определяли исходя из наиболее достоверного математического описания справочных данных [17].

Изотермы сорбции гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов на анионите АН-31 представлены на рис. 1, причем выпуклая форма изотермы характеризует преимущественное поглощение

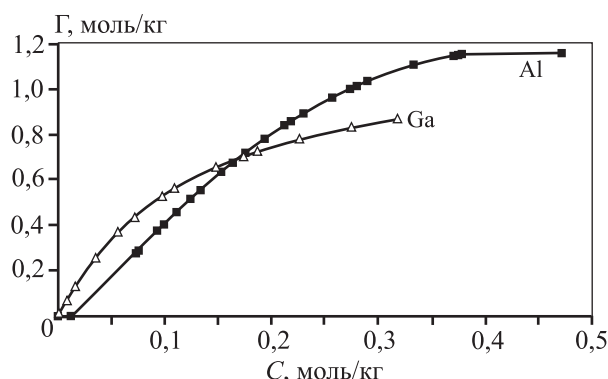
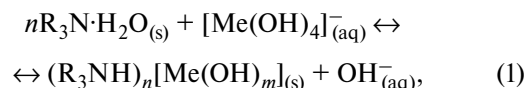


Рис. 1. Изотермы сорбции гидроксогаллат-ионов и гидроксоалюминат-ионов на анионите АН-31 в ОН-форме

анионитом галлат-ионов по сравнению с алюминатами.

Известно, что в анионите может происходить аномально сильное образование ионных пар между функциональными группами и большими отрицательно заряженными противоионами под влиянием электростатического поля матрицы анионита [18]. Поэтому вполне вероятно, что процесс сорбции в щелочных растворах протекает с изменением формы сорбируемого иона по следующему механизму:



где $m = n + 3$.

Представленный механизм сорбции галлат-ионов согласуется с механизмом доннановской эксклюзии, согласно которому концентрация гидроксида натрия во внутреннем растворе фазы ионообменной смолы меньше, чем во внешнем растворе, и при переходе в фазу ионообменника галлат-ион попадает в условия пониженной концентрации NaOH. Это должно способствовать протонированию галлат-ионов и их сорбции анионитом.

Авторы настоящей работы рассмотрели образование всех возможных анионных форм галлия и алюминия: $[Me(OH)_4]_{(s)}^-$, $[Me(OH)_5]_{(s)}^{2-}$, $[Me(OH)_6]_{(s)}^{3-}$ — в слое Штерна—Гельмгольца твердой фазы анионита, учитывая, что в щелочных растворах концентрацией до 1,5—2,0 М по ионам металлов ни галлий, ни алюминий не образуют полимерных форм [19, 20], и выразили процесс сорбции соответствующими уравнениями:

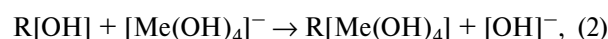
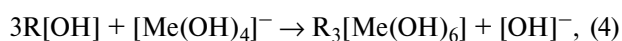
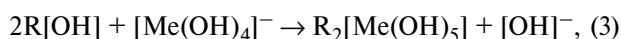


Таблица 1

Данные по сорбции гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов

C_0 , моль/кг	C_∞ , моль/кг	Γ , моль/кг $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$	C_{NaOH} , моль/кг	$\gamma (\text{NaOH})$	$\gamma (\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4])$
0,308	0,274	0,832	1,284	0,680	0,605
0,262	0,226	0,781	1,286	0,680	0,605
0,217	0,187	0,726	1,280	0,680	0,605
0,199	0,174	0,705	1,275	0,680	0,605
0,176	0,148	0,656	1,278	0,680	0,606
0,127	0,109	0,562	1,268	0,680	0,606
0,115	0,098	0,528	1,267	0,680	0,606
0,092	0,072	0,437	1,269	0,680	0,607
0,070	0,056	0,368	1,264	0,679	0,607
0,047	0,036	0,258	1,262	0,679	0,607
0,023	0,017	0,133	1,256	0,679	0,608
0,012	0,009	0,069	1,253	0,679	0,608
0,002	0,002	0,015	1,250	0,679	0,609
C_0 , моль/кг	C_∞ , моль/кг	Γ , моль/кг $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	C_{NaOH} , моль/кг	$\gamma (\text{NaOH})$	$\gamma (\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4])$
0,434	0,377	1,153	1,307	0,677	0,607
0,429	0,376	1,152	1,303	0,677	0,607
0,403	0,374	1,151	1,279	0,676	0,608
0,425	0,372	1,149	1,303	0,677	0,607
0,416	0,370	1,148	1,296	0,677	0,607
0,384	0,333	1,107	1,301	0,677	0,608
0,329	0,289	1,035	1,290	0,676	0,608
0,348	0,279	1,015	1,319	0,676	0,608
0,298	0,273	1,002	1,275	0,677	0,607
0,291	0,256	0,963	1,285	0,677	0,607
0,280	0,230	0,893	1,300	0,676	0,608
0,271	0,218	0,859	1,303	0,677	0,607
0,230	0,212	0,841	1,268	0,676	0,608
0,245	0,194	0,782	1,302	0,677	0,608
0,185	0,176	0,720	1,259	0,676	0,608
0,205	0,163	0,676	1,292	0,676	0,608
0,174	0,153	0,636	1,271	0,676	0,608
0,146	0,133	0,556	1,263	0,677	0,607
0,146	0,124	0,517	1,272	0,677	0,607
0,129	0,111	0,460	1,268	0,676	0,608
Примечание. Значения среднеионных коэффициентов активности для $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ и $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ принимали равными для NaClO_4 при той же ионной силе.					



для которых закон действующих масс имеет следующий вид:

$$K = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-} \cdot a_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-} \cdot a_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-} \cdot [\text{OH}]^- \cdot \gamma_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-} \cdot [\text{Me}(\text{OH})_4]^- \cdot \gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}}, \quad (5)$$

$$K = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_5]^{2-}} \cdot a_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-}^2 \cdot a_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_5]^{2-}} \cdot [\text{OH}]^- \cdot \gamma_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-}^2 \cdot [\text{Me}(\text{OH})_4]^- \cdot \gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}}, \quad (6)$$

$$K = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_6]^{3-}} \cdot a_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-}^3 \cdot a_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}} = \frac{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_6]^{3-}} \cdot [\text{OH}]^- \cdot \gamma_{[\text{OH}]^-}}{\Gamma_{[\text{OH}]^-}^3 \cdot [\text{Me}(\text{OH})_4]^- \cdot \gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}}, \quad (7)$$

где K — константа ионообменного равновесия; $a_{[\text{OH}]^-}$, $a_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}$ и $\gamma_{[\text{OH}]^-}$, $\gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}$ — соответственно активности и коэффициенты активностей соответствующих анионов в растворе, моль/кг; $\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}$ — значения концентраций анионов в фазе ионита, моль/кг; $\Gamma_{[\text{OH}]^-}$ — равновесное количество свободных оснований, моль/кг.

Значения емкости анионита (Γ_∞ , моль/кг) выражали уравнениями (8)–(10) в соответствии с реакциями ионного обмена (2)–(4), а значения коэффициентов активности комплексных ионов металлов в растворе — через среднеионные коэффициенты активности:

$$\Gamma_\infty = \Gamma_{[\text{OH}]^-} + \Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}, \quad (8)$$

$$\Gamma_\infty = 1/2 \Gamma_{[\text{OH}]^-} + \Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}, \quad (9)$$

$$\Gamma_\infty = 1/3 \Gamma_{[\text{OH}]^-} + \Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}. \quad (10)$$

Линеаризуя уравнения закона действующих масс при допущениях идеальности твердой фазы

Таблица 2

Значения сорбции комплексных ионов и рассчитанной емкости анионита

$[\text{Me}(\text{OH})_m]^{n-}$	Аппроксимирующее уравнение	$\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_m]^{n-}}$, моль/кг	Γ_∞ , экв/кг
$[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$	$y = 0,083x + 0,4203$, $R^2 = 0,99$		$2,38 \pm 0,12$
$[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$	$y = 0,288x + 0,242$, $R^2 = 0,99$	$0,83 \pm 0,04$	$8,26 \pm 0,42$
$[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$	$y = 0,436x + 0,169$, $R^2 = 0,99$		$17,7 \pm 0,90$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$y = 0,128x + 0,270$, $R^2 = 0,98$		$3,70 \pm 0,19$
$[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$	$y = 0,323x + 0,392$, $R^2 = 0,99$	$1,16 \pm 0,06$	$8,38 \pm 0,42$
$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$	$y = 0,477x + 0,152$, $R^2 = 0,99$		$19,8 \pm 0,99$

(единичных коэффициентов активности) и зависимости среднеионных коэффициентов активностей электролитов от зарядов ионов и ионной силы раствора [17, 21], получили следующие выражения:

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty K} \cdot \frac{[\text{OH}]^- \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}^2}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^- \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^2}, \quad (11)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_5]^{2-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{2\Gamma_\infty K^{1/2}} \times \frac{[\text{OH}]^{-1/2} \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^{-1/2} \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{1/2} \cdot \gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{1/2}}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{\Gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_6]^{3-}}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{3\Gamma_\infty K^{1/3}} \times \frac{[\text{OH}]^{-1/3} \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}^{2/3}}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^{-1/3} \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{2/3} \cdot \gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{2/3}}. \quad (13)$$

Решая графически систему уравнений (11)–(13) зависимости концентрационных аргументов $f(c)_1$, $f(c)_2$ и $f(c)_3$:

$$f(c)_1 = \frac{[\text{OH}]^- \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}^2}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^- \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^2},$$

$$f(c)_2 = \frac{[\text{OH}]^{-1/2} \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^{-1/2} \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{1/2} \cdot \gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{1/2}},$$

$$f(c)_3 = \frac{[\text{OH}]^{-1/3} \cdot \gamma_{\pm \text{NaOH}}^{2/3}}{[\text{Me}(\text{OH})_4]^{-1/3} \cdot \gamma_{\pm \text{Na}[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{2/3} \cdot \gamma_{[\text{Me}(\text{OH})_4]^-}^{2/3}}$$

от величины сорбции анионных форм металлов, по полученному значению ПОЕ анионита, совпадающему с заявленным значением в сертификате и определенному в настоящей работе путем титрования смолы в NO_3 -форме раствором NaOH , устанавливали формы сорбированных гидроксокомплексов галлия и алюминия.

Линейные формы изотерм сорбции представлены на рис. 2.

Из аппроксимирующих уравнений по значению свободного члена рассчитали величины полной обменной емкости анионообменной смолы (табл. 2).

Рассчитанные значения ПОЕ анионита в случае сорбции гидроксокомплексов металлов в виде пентагидроксогаллат-ионов и пентагидроксо-

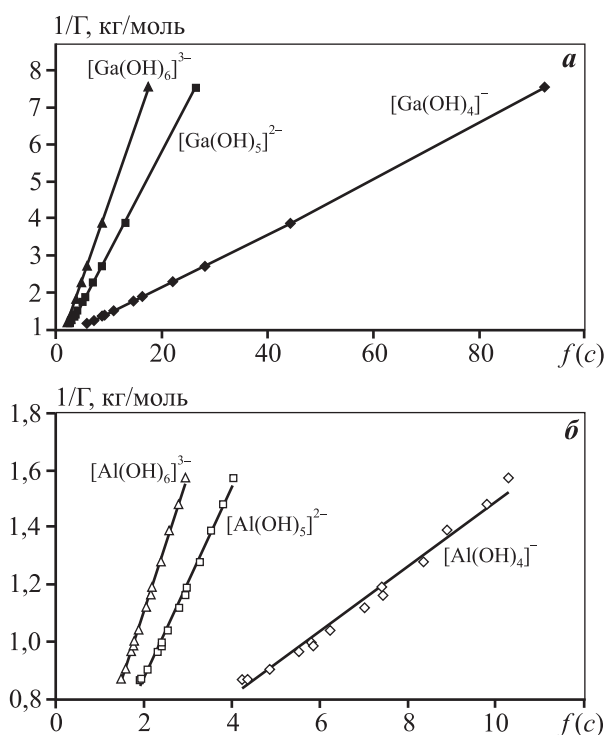


Рис. 2. Линейные формы изотерм сорбции гидроксогаллат-ионов (а) и гидроксоалюминат-ионов (б)

алюминат-ионов, составляющие соответственно $8,26 \pm 0,42$ и $8,38 \pm 0,42$ экв/кг, удовлетворительно согласуются со значениями полной статической обменной емкости анионита АН-31 по гидроксо-ионам ($8,6 \pm 0,59$ экв/кг), определенной в настоящей работе, и предельной емкости сорбента, указанной в сертификате (более 6,19 экв/кг при насыпной плотности анионита $0,42 \text{ см}^3/\text{г}$, где см^3 — объем набухшего анионита, г — масса сухого анионита). Соответствие рассчитанных значений предельной емкости ионообменной смолы из экспериментальных данных значениям ПОЕ по гидроксоионам и

сертифицированной емкости определяет протекающие сорбции гидроксокомплексов галлия и алюминия по реакции (3).

Величины кажущихся констант равновесия ионного обмена и энергий Гиббса составляют: для двухзарядного комплекса галлия $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$ — соответственно $K = 0,18 \pm 0,01$ и $\Delta_r G_{298}^0 = 4,29 \pm 0,21$ кДж/моль; для пентагидроксоалюминат-иона $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ — $K = 0,14 \pm 0,01$ и $\Delta_r G_{298}^0 = 3,17 \pm 0,16$ кДж/моль. Положительные значения энергии Гиббса характеризуют смещение ионообменного равновесия в сторону вытеснения гидроксо-ионами галлат- и алюминат-ионов с поверхности твердой фазы, что объясняет заниженные относительно сертификата и ПОЕ гидроксоионов величины сорбции галлат- и алюминат-ионов, равные 0,83 и 1,16 моль/кг согласно полученным изотермам (см. рис. 1).

Для подтверждения полученных значений сорбционной емкости по галлат-ионам и константы ионообменного равновесия изучена изотерма адсорбции галлат-ионов из алюминатных щелочных растворов. Экспериментальные результаты сорбции галлат-ионов в присутствии алюминат-ионов представлены в табл. 3 и на рис. 3.

Линейная форма изотермы сорбции для реакции ионного обмена (3) приведена на рис. 4.

Согласно аппроксимационному уравнению $y = 0,373x + 0,1562$, $R^2 = 0,99$, значение полной емкости ионита в процессе сорбции пентагидроксогаллат-ионов из алюминатных щелочных растворов составило $8,68 \pm 0,43$ экв/кг, константа ионообменного равновесия $K = 0,25 \pm 0,01$ и значение энергии Гиббса ионного обмена $\Delta_r G_{298}^0 = 3,43 \pm 0,17$ кДж/моль, что согласуется со значениями $8,26 \pm 0,41$ экв/кг, $K = 0,18 \pm 0,01$ и $\Delta_r G_{298}^0 = 4,29 \pm 0,21$ кДж/моль ион-

Таблица 3

Данные по сорбции гидроксогаллат-ионов в присутствии 0,11 моль/кг алюминия

$C(\text{Ga})_0$, моль/кг	$C(\text{Ga})_\infty$, моль/кг	Γ , моль/кг	C_{NaOH} , моль/кг	$\gamma(\text{NaOH})$	$\gamma(\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4])$	$C(\text{Al})_0$, моль/кг	$C(\text{Al})_\infty$, моль/кг
0,161	0,125	0,837	1,27	0,680	0,606	0,108	0,108
0,125	0,089	0,766	1,27	0,680	0,606	0,106	0,106
0,105	0,076	0,711	1,27	0,680	0,606	0,109	0,109
0,083	0,060	0,605	1,26	0,680	0,607	0,105	0,105
0,062	0,045	0,448	1,26	0,680	0,607	0,105	0,105
0,041	0,028	0,311	1,25	0,680	0,608	0,107	0,107
0,021	0,014	0,149	1,25	0,680	0,608	0,119	0,092
0,011	0,007	0,084	1,25	0,680	0,608	0,119	0,095

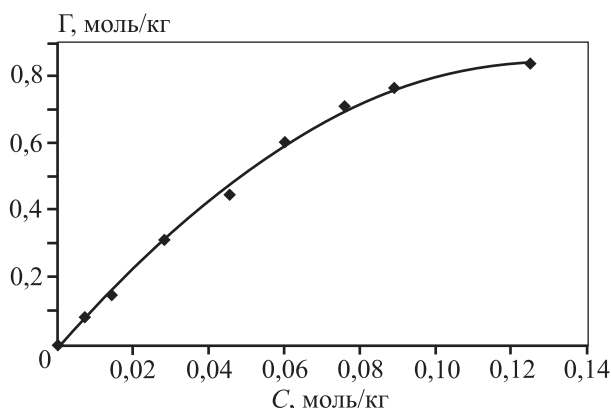


Рис. 3. Изотерма сорбции гидроксогаллат-ионов в присутствии 0,11 моль/кг алюминия

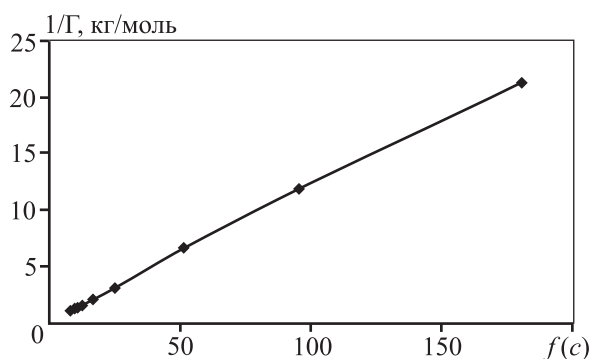


Рис. 4. Линейная форма изотермы сорбции гидроксогаллат-ионов на анионите в присутствии гидроксоалюминат-ионов

ного обмена из щелочных растворов в отсутствие алюминат-ионов для двухзарядного иона $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$.

Согласно экспериментальным данным (см. табл. 3) гидроксоалюминат-ион начинает сорбироваться твердой фазой ионита лишь при достижении 3–5-кратного увеличения исходной концентрации алюминат-ионов по отношению к галлат-ионам в исходном растворе.

При практически одинаковых значениях констант ионообменного равновесия для галлат- и алюминат-ионов селективность поглощения однотипных многоатомных анионов, образованных элементами одной группы Периодической системы, будет повышаться с возрастанием основности анионов, что объясняется усилением их гидратации и большим нарушением структуры воды по сравнению с анионами меньшего размера, вследствие чего их переход в фазу смолы предпочтительней.

Полученные значения энергий Гиббса ионообменного равновесия на анионите АН-31 суще-

ственно ниже энергий Гиббса ионного обмена галлат- и алюминат-ионов на слабоосновном анионите D-403: $-15,5 \pm 0,3$ и $-2,6 \pm 0,5$ кДж/моль [22], что характеризует более слабую связь комплексных ионов с матрицей анионообменной смолы АН-31. Оксигидрильные группы в β -, γ - и δ -положениях в матрице смолы D-403 оказывают больший отрицательный индуктивный эффект на третичный атом азота, имеющий неподеленную электронную пару, нежели оксигидрильная и окси-группы в β - и γ -положениях вторичного атома азота в твердой фазе анионита АН-31, что характеризует анионит АН-31 как более слабое основание. Таким образом, существует корреляция константы равновесия с основностью анионита: чем больше основность ионообменной смолы, тем выше константа равновесия. Кроме того, за счет неподеленной электронной пары атома азота возможен дополнительный ковалентный эффект химической связи гидроксокомплексов металлов.

Электростатическое взаимодействие между ионами во внутреннем электролите, выраженное в большей степени для анионита D-403, приводит к большему изменению формы сорбирующихся ионов галлия по сравнению с анионитом АН-31. Поэтому в твердой фазе смолы D-403 ионы галлия сорбируются в виде гексагидроксогаллат-ионов, а на анионите АН-31 — в виде пентагидроксогаллат-ионов.

Рассчитанный коэффициент разделения ионов $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ ($K_{\text{т/ж}}^{\text{Ga/Al}}$) между сорбентом АН-31 и раствором при концентрациях алюминия, превышающих долю галлия в 5–10 раз, составил 1,5–2,0 по сравнению со значением 18,1 на анионите D-403, что характеризует меньшую эффективность разделения галлат- и алюминат-ионов с использованием анионита АН-31. Однако полученное значение ПОЕ галлат-ионов, равное 55–58 г/кг, позволяет использовать данную анионообменную смолу в процессе концентрирования ионов галлия из щелочных алюминатных растворов.

Заключение

Предложен метод определения формы сорбируемых ионов в поверхностном слое Штерна—Гельмгольца. Проведено термодинамическое описание изотерм сорбции гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионов из щелочных растворов на слабоосновном анионите АН-31 при постоянной ионной

силе 1,25 моль/л и температуре 298 К в статических условиях, как в индивидуальном, так и в совместном присутствии, линеаризованным уравнением закона действующих масс, модифицированным для реакций ионного обмена.

Показано, что в процессе сорбции галлия и алюминия из щелочных растворов происходит смена формы ионов. По соответствию рассчитанных значений ПОЕ анионита по гидроксогаллат- и гидроксоалюминат-ионам: $8,26 \pm 0,42$ и $8,38 \pm 0,42$ экв/кг, полученных из экспериментальных данных, значениям полной статической обменной емкости смолы по гидроксоионам ($8,6 \pm 0,59$ экв/кг) и сертифицированной емкости установлены формы сорбирующихся ионов твердой фазой ионита — пентагидроксогаллаты и пентагидроксоалюминаты.

Определяющим фактором формирования формы иона в слое Штерна-Гельмгольца является электростатическое взаимодействие между ионами во внутреннем электролите, выраженное в меньшей степени для анионита АН-31 — более слабого основания по сравнению с анионитом D-403 [18].

Рассчитанные значения кажущихся констант равновесия ионного обмена и энергий Гиббса, составляющие для двухзарядных ионов $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$ соответственно $K = 0,18 \pm 0,01$ и $\Delta_r G_{298}^0 = 4,29 \pm 0,21$ кДж/моль, а для $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ — $K = 0,14 \pm 0,01$ и $\Delta_r G_{298}^0 = 3,17 \pm 0,16$ кДж/моль, существенно выше энергий Гиббса ионного обмена галлат- и алюминат-ионов на слабоосновном анионите D-403: $-15,5 \pm 0,3$ и $-2,6 \pm 0,5$ кДж/моль, что характеризует более слабую связь комплексных ионов с матрицей анионообменной смолы АН-31 и более низкий коэффициент разделения.

Значения ПОЕ анионита АН-31 ($8,68 \pm 0,43$ экв/кг) и термодинамических величин сорбции пентагидроксогаллат-ионов из щелочных растворов в отсутствие алюминия ($K = 0,25 \pm 0,01$, $\Delta_r G_{298}^0 = 3,43 \pm 0,17$ кДж/моль) удовлетворительно согласуются с величинами, полученными в процессе сорбции $[\text{Ga}(\text{OH})_5]^{2-}$ из алюминатных щелочных растворов, в полном соответствии с независимостью константы равновесия ионного обмена от присутствия солевого фона раствора.

Работа проведена при финансовой поддержке
Министерства образования и науки
Российской Федерации (государственный контракт
№ 14.577.21.0127 от 20.10.2014 г.).
Уникальный идентификатор прикладных научных
исследований (проекта) — RFMEFI57714X0127.

Литература

1. Hassanien M.M., Kenawy I.M., El-Menshawey A.M., El-Asmy A.A. Separation and preconcentration of gallium (III), indium (III), and thallium (III) using new hydrazine-modified resin // *Anal. Sci.* 2007. Vol. 23. No. 12. P. 1403—1408. DOI: 10.2116/analsci.23.1403.
2. Trochimczuk A.W., Czerwińska S. In(III) and Ga(III) sorption by polymeric resins with substituted phenylphosphonic acid ligands // *React. Funct. Polym.* 2005. Vol. 63. No. 3. P. 215—220. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.03.002.
3. Benedicto A., Degueldre C., Missana T. Gallium sorption on montmorillonite and illite colloids: Experimental study and modelling by ionic exchange and surface complexation // *Appl. Geochem.* 2014. Vol. 40. P. 43—50. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.10.015.
4. Водозадов Л.И., Молчанова Т.В., Смирнов Д.И. Сорбционное извлечение галлия из щелочных растворов глиноземного производства // *Журн. прикл. химии.* 1995. Т. 68. Вып. 2. С. 218—223.
5. Long H., Zhao Z., Chai Y., Li X., Hua Z., Xiao Y., Yang Y. Binding mechanism of the amidoxime functional group on chelating resins toward gallium (III) in Bayer liquor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54. P. 8025—8030.
6. Jankovsky O., Simek P., Klimova K., Sedmidubsky D., Pummer M., Sofer Z. Highly selective removal of Ga^{3+} ions from $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ mixtures using graphite oxide // *Carbon.* 2015. Vol. 89. P. 121—129. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.025.
7. Lin C.-F., Chang K.-S., Tsay C.-W. Adsorption mechanism of gallium (III) and indium (III) into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. Vol. 188. P. 201—208. DOI: 10.1006/jcis.1996.4739.
8. Pesavento M., Soldi T., Profumo A. Batchwise separation of gallium by an anion exchange resin loaded with a sulphonated azo dye // *Talanta.* 1992. Vol. 39. No. 8. P. 943—951. DOI: 10.1016/0039-9140(92)80276-J.
9. Schilde U., Kraudelt H., Uhlemann E., Gohlke U. Polymers for the sorption of gallate // *Separ. Sci. Technol.* 1995. Vol. 30. No. 10. P. 2245—2250. DOI: 10.1080/01496399508013905.
10. Bermejo-Barrera P., Martínez-Alfonso N., Bermejo-Barreira A. Separation of gallium and indium from ores matrix by sorption on Amberlite XAD-2 coated with PAN // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. Vol. 369. P. 191—194. DOI: 10.1007/s002160000605.
11. Казанцев Е.И., Смирнов А.Л., Балакин В.М., Лапин В.Г. Сорбция галлия и алюминия из щелочных растворов // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 1974. No. 4. С. 55—59.
12. Смирнов А.Л., Голубев Н.А., Молочников Л.С. Анализ механизма сорбции амфотерных металлов низкоосновными анионитами с помощью парамагнитного зонда // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. No. 7. С. 1290—1293.
13. Pimneva L.A., Pakholkov V.S. Sorption of M(III) with KFP-12 phosphonic cation exchanger from chloride solutions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. Vol. 75. No. 3. P. 389—392. DOI: 10.1023/A:1016130402158.

14. ГОСТ 20301-74. Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия.
15. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию.
16. Марченко З., Бальцежжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
17. Миронов И.В. Влияние среды и комплексообразование в растворах электролитов. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
18. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970.
19. Sipos P. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solution: A review // *J. Mol. Liq.* 2009. Vol. 146. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.molliq.2009.01.015.
20. Sopos P., Megyes T., Berkesi O. The structure of gallium in strongly alkaline, highly concentrated gallate solutions — a Raman and ^{71}Ga -NMR spectroscopic study // *J. Solution Chem.* 2008. Vol. 37. P. 1411–1418. DOI: 10.1007/s10953-008-9314-y.
21. Краткий справочник физико-химических величин. 10-е изд., перераб. и доп. / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. СПб.: «Иван Федоров», 2003.
22. Чистяков А.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. Сорбция алюмината из щелочных растворов на анионите D-403 // *Журн. физ. химии.* 2011. Т. 85. No. 11. С. 1–5.
8. Pesavento M., Soldi T., Profumo A. Batchwise separation of gallium by an anion exchange resin loaded with a sulfonated azo dye. *Talanta*. 1992. Vol. 39. No. 8. P. 943–951. DOI: 10.1016/0039-9140(92)80276-J.
9. Schilde U., Kraudelt H., Uhlemann E., Gohlke U. Polymers for the sorption of gallate. *Separ. Sci. Technol.* 1995. Vol. 30. No. 10. P. 2245–2250. DOI: 10.1080/01496399508013905.
10. Bermejo-Barrera P., Martinez-Alfonso N., Bermejo-Barrera A. Separation of gallium and indium from ores matrix by sorption on Amberlite XAD-2 coated with PAN. *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. Vol. 369. P. 191–194. DOI: 10.1007/s002160000605.
11. Kazantsev E.I., Smirnov A.L., Belakin V.M., Lapin V.G. Sorbtsiya galliya i alyuminiya iz shchelochnykh rastvorov [Sorption of gallium and aluminum from alkaline solutions]. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1974. No. 4. P. 55–59.
12. Smirnov A.L., Golubev N.A., Molochnikov L.S. Analiz mekhanizma sorbtsii amfoternykh metallov nizkoosnovnyimi anionitami s pomoshch'yu paramagnitnogo zonda [Analysis of sorption mechanism amphoteric metal polybasic anion exchanger using a paramagnetic probe]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1999. Vol. 73. No. 7. P. 1290–1293.
13. Pimneva L.A., Pakholkov V.S. Sorption of M(III) with KFP-12 phosphonic cation exchanger from chloride solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. Vol. 75. No. 3. P. 389–392. DOI: 10.1023/A:1016130402158.
14. GOST 20301-74. Smoly ionoobmennyye. Anionity. Tekhnicheskie usloviya [Ion-exchange resins. Anion. Specifications].
15. GOST 10896-78. Ionity. Podgotovka k ispytaniyu [Ion exchangers. Preparation for the test].
16. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize [Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007.
17. Mironov I.V. Vliyanie sredy i kompleksoobrazovanie v rastvorakh elektrolitov [Influence of medium and complex in electrolyte solutions]. Novosibirsk: INH SO RAN, 2003.
18. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena [Equilibrium and kinetics of ion exchange]. Leningrad: Khimiya, 1970.
19. Sipos P. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solution: A review. *J. Mol. Liq.* 2009. Vol. 146. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.molliq.2009.01.015.
20. Sopos P., Megyes T., Berkesi O. The structure of gallium in strongly alkaline, highly concentrated gallate solutions — a Raman and ^{71}Ga -NMR spectroscopic study. *J. Solution Chem.* 2008. Vol. 37. P. 1411–1418. DOI: 10.1007/s10953-008-9314-y.
21. Kratkii spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Quick reference physico-chemical quantities]. Ed. A.A. Ravdel', A.M. Ponomareva. Saint Petersburg: «Ivan Fedorov», 2003.
22. Chistyakov A.A., Chirkst D.E., Cheremisina O.V. Sorbtsiya alyuminata iz shchelochnykh rastvorov na anionite D-403 [Sorption aluminate of alkaline solutions on anion exchanger D-403]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2011. Vol. 85. No. 11. С. 1–5.

References

1. Hassanien M.M., Kenawy I.M., El-Menshaway A.M., El-Asmy A.A. Separation and preconcentration of gallium (III), indium (III), and thallium (III) using new hydrazine-modified resin. *Anal. Sci.* 2007. Vol. 23. No. 12. P. 1403–1408. DOI: 10.2116/analsci.23.1403.
2. Trochimczuk A.W., Czerwińska S. In(III) and Ga(III) sorption by polymeric resins with substituted phenylphosphinic acid ligands. *React. Funct. Polym.* 2005. Vol. 63. No. 3. P. 215–220. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.03.002.
3. Benedicto A., Degueldre C., Missana T. Gallium sorption on montmorillonite and illite colloids: Experimental study and modelling by ionic exchange and surface complexation. *Appl. Geochem.* 2014. Vol. 40. P. 43–50. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.10.015.
4. Vodolazov L.I., Molchanova T.V., Smirnov D.I. Sorbtsionnoe izvlechenie galliya iz shchelochnykh rastvorov gli-nozemnogo proizvodstva [Sorption extraction of gallium from alkaline solutions of alumina production]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1995. Vol. 68. Iss. 2. P. 218–223.
5. Long H., Zhao Z., Chai Y., Li X., Hua Z., Xiao Y., Yang Y. Binding mechanism of the amidoxime functional group on chelating resins toward gallium (III) in Bayer liquor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54. P. 8025–8030.
6. Jankovsky O., Simek P., Klimova K., Sedmidubsky D., Pumera M., Sofer Z. Highly selective removal of Ga^{3+} ions from $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ mixtures using graphite oxide. *Carbon*. 2015. Vol. 89. P. 121–129. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.025.
7. Lin C.-F., Chang K.-S., Tsay C.-W. Adsorption mechanism of gallium (III) and indium (III) into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. Colloid Interface Sci.* 1997. Vol. 188. P. 201–208. DOI: 10.1006/jcis.1996.4739.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПЕРЕГРЕВА И ЗАЛИВКИ РАСПЛАВА НА КАЧЕСТВО ОТЛИВОК ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ЛИТЬЕ ПО ГАЗИФИЦИРУЕМЫМ МОДЕЛЯМ

© 2017 г. В.Б. Деев, К.В. Пономарева, О.Г. Приходько, С.В. Сметанюк

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

Сибирский государственный индустриальный университет (СибГИУ), г. Новокузнецк

ООО «Металл-НВК», г. Новокузнецк

Статья поступила в редакцию 03.10.16 г., доработана 06.12.16 г., подписана в печать 08.12.16 г.

Литье по газифицируемым моделям (ЛГМ) в настоящее время является одним из эффективных и перспективных способов получения высококачественных тонкостенных отливок, обладающих заданной размерной точностью, требуемой чистой поверхностью и другими свойствами. Данная технология находит широкое распространение при производстве изделий из алюминиевых сплавов. Для обеспечения минимизации затрат при изготовлении изделий и получения качественных отливок целесообразно использовать повышенное количество вторичных материалов в шихте, уделяя при этом внимание температуре перегрева и времени выдержки расплава. Приведены результаты исследования температурных режимов плавки и заливки алюминиевых сплавов при ЛГМ. В рассматриваемых производственных условиях наиболее эффективными режимами, обеспечивающими наилучшие качественные показатели герметичных отливок по размерной точности и чистоте поверхности, оказались: температура перегрева расплава – $880\div 890$ °С, температура заливки в литейную форму – $820\div 830$ °С. Изучено влияние различных вариантов температурных параметров плавки и заливки расплава состава АК7 при ЛГМ на содержание неметаллических включений в литом состоянии. Выявлено, что минимальное содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в готовом сплаве обеспечивают: температура перегрева расплава – до $880\div 890$ или $940\div 950$ °С, температура заливки в литейную форму – $820\div 830$ °С.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, силумины, плавка, расплав, заливка, отливка, качество литья, неметаллические включения, газифицируемые модели, ресурсосберегающая технология.

Деев В.Б. — докт. техн. наук, профессор кафедры «Литейные технологии и художественная обработка материалов», гл. науч. сотр. Инжинирингового центра «Литейные технологии и материалы» НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Пonomарева К.В. — канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства СибГИУ (654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42). E-mail: kiraponomareva525@mail.ru.

Приходько О.Г. — канд. техн. наук, доцент кафедры менеджмента качества СибГИУ. E-mail: prihodko_og@rambler.ru.

Сметанюк С.В. — вед. инженер ООО «Металл-НВК» (654063, г. Новокузнецк, ул. Рудокопровая, 4). E-mail: dnvk@mail.ru.

Для цитирования: Деев В.Б., Пономарева К.В., Приходько О.Г., Сметанюк С.В. Влияние температур перегрева и заливки расплава на качество отливок из алюминиевых сплавов при литье по газифицируемым моделям // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 65–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-65-71.

Deev V.B., Ponomareva K.V., Prihodko O.G., Smetanyuk S.V.

The effect of overheating temperature and melt pouring temperature on the aluminum alloy casting quality in lost foam casting

Lost foam casting (LFC) is currently one of the most effective and promising methods to produce high-quality thin-walled castings that exhibit a desired dimensional accuracy, the required surface roughness, and other properties. This technology is widely used in the manufacture of aluminum alloys products. In order to ensure cost minimization in the manufacture of products and the production of quality castings, it is advisable to use an increased amount of recycled material in the charge, paying attention to the overheating temperature and the melt holding time. The paper presents research findings on temperature regimes of melting and casting of aluminum alloys during LFC. Under the concerned industrial conditions, the following regimes were most effective to ensure the best quality indicators of leak-tight castings with respect to dimensional accuracy and surface roughness: melt overheating temperature – $880\div 890$ °С, pouring temperature – $820\div 830$ °С. The paper studies the effect of different temperature parameter options for melting and casting of the AK7 melt composition during LFC on the content of nonmetallic inclusions in the as-cast state. It was found that the minimum content of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the finished alloy was provided by the melt overheating temperature up to $880\div 890$ or $940\div 950$ °С, and the pouring temperature of $820\div 830$ °С.

Keywords: aluminum alloys, silumins, melting, melt, pouring, casting, casting quality, nonmetallic inclusions, lost pattern, resource-saving technology.

Deev V.B. — Dr. Sci. (Tech), prof. of the Department of foundry technologies and art processing materials, chief scientific officer of Engineering Centre «Foundry technologies and materials», National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Ponomareva K.V. — Cand. Sci. (Tech.), lecturer of the Department of material science, foundry and welding production of the Siberian State Industrial University (SibSIU) (654007, Russia, Novokuznetsk, Kirov str., 42). E-mail: kiraponomareva525@mail.ru.

Prihodko O.G. — Cand. Sci. (Tech.), lecturer of the Department of quality management of the SibSIU. E-mail: prihodko_og@rambler.ru.

Smetanyuk S.V. — leading engineer of LLC «Metal NVK» (654063, Russia, Novokuznetsk, Rudokoprovaya str., 4). E-mail: dnvk@mail.ru.

Citation: Deev V.B., Ponomareva K.V., Prihodko O.G., Smetanyuk S.V. Vliyanie temperatur peregreva i zalivki rasplava na kachestvo otlivok iz alyuminievykh splavov pri lit'e po gazifitsiruemykh modelyam. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 65–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-65-71.

Введение

Технология литья по газифицируемым моделям (ЛГМ) является одним из прогрессивных способов получения высококачественных отливок [1–4]. Все более широкое распространение данная технология находит при производстве алюминиевых изделий [5–20].

Технологический процесс ЛГМ весьма сложен и включает достаточно много операций, начиная от подготовки полистирола и заканчивая выбивкой отливок.

Следует отметить, что технология плавки и состояние расплава перед заливкой в литейные формы могут оказать значительное влияние на качество получаемого литья. Особенно это актуально при реализации ресурсосберегающих технологий, когда используется повышенное количество вторичных материалов в шихте [21–23]. Однако в технологиях ЛГМ вопросам технологии плавки уделяется недостаточное внимание, а все усилия сконцентрированы, как правило, на проблемах, связанных с технологией литейной формы, — процессах изготовления моделей, модельных блоков и литниковой системы, размещении «кустов» в опоках, формовке, вакуумировании, заливке и т.д.

В данной работе приведены результаты исследования влияния температурных режимов плавки и заливки сплава АК7 на качество тонкостенных отливок «Крышка корпуса газоанализатора», полученных способом ЛГМ в условиях ООО «НПП Вектор машиностроения» (г. Новокузнецк), с применением повышенного количества вторичных материалов в шихте (50–55 % лома и отходов).

Качество этих отливок в производственных условиях оценивается по таким показателям, как чистота поверхности, размерная точность, герметичность, прочность (микроструктуру не анализировали). Анализ дефектов отливок показал, что существует необходимость выбора рациональных

температурных параметров плавки и заливки расплава в литейную форму. Для обеспечения минимизации затрат на производство изделий целесообразно использовать повышенное количество вторичных материалов в шихте, при этом следует уделять внимание температуре перегрева, времени выдержки расплава, температуре заливки в литейную форму.

Методика проведения эксперимента

Объектом исследования был промышленный алюминиевый сплав АК7 (ГОСТ 1583-93). Для его приготовления использовали чушковый сплав АК7, а также вторичные материалы этого же сплава — лом деталей, отходы литейного и механического цехов. Вторичные материалы во всех вариантах содержали ~50 мас.% мелкого лома и отходов сплавов и ~50 мас.% брикетированной стружки. Все отходы были предварительно очищены и обработаны в соответствии со стандартными требованиями.

Состав шихтовых материалов включал чушковый силумин АК7 (45–50 мас.%), возврат и отходы сплава АК7 (около 50–55 мас.%). Плавки проводили в печи ИСТ-0,06, при этом температуру перегрева ($T_{\text{пер}}$) расплава изменяли от 800 до 1000 °С с шагом ~50 °С. Температуру заливки ($T_{\text{зал}}$) расплава в зависимости от варианта плавки варьировали от ~800 до ~900 °С, при этом заливку осуществляли через стеклосетку фильтровальную марки ССФ-0,6.

Для формовки применяли кварцевый песок 2К10302. При изготовлении газифицируемых моделей использовали полистирол фирмы STYROCHEM (г. Монреаль, Канада). Готовые модельные блоки (4 «куста» по 8 моделей) с помощью специального устройства помещали вертикаль-

но в подвешенном состоянии в опоку размером 700×700×700 мм. Засыпку песка в опоку проводили одновременно с ее вибрацией (частота ~36 Гц), которую осуществляли посредством закрепленных на ней двух электрических вибраторов (3000 об/мин). Затем опоку накрывали пленкой, размещали заливочное устройство, вакуумировали литейную форму и производили заливку расплава. После охлаждения осуществляли выбивку отливок, опиловку, пескоструйную зачистку. Для выявления качественных показателей литья оценивали чистоту поверхности и размерную точность отливок путем сравнения с эталонными образцами.

Если в одной серии в 4 «кустах» из 32 отливок (рис. 1) более 3 отливок суммарно или по отдельности не удовлетворяли тому или иному требуемому показателю, то вариант перегрева и заливки считался неэффективным для данной технологии. Если в каком-либо варианте в любой серии наблюдалась недостаточная прожигаемость пенополистирольного модельного блока в любой его части, то вариант технологии относили к неэффективным. Кроме того, если в в каком-либо варианте в любой серии из случайной выборки 10 годных отливок хотя бы 1 отливка имела по пористости балл выше 3-го (определенный по методике ВИАМ согласно ГОСТ 1583-93), то этот вариант технологии также считался неэффективным.

Содержание неметаллических включений определяли на специально подготовленных образцах (из залитых проб) при помощи рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра



Рис. 1. «Кусты» готовых отливок «Крышка корпуса газоанализатора»

последовательного действия XRF-1800 (Shimadzu, Япония). По каждому варианту технологии плавки и заливки отрабатывали 3 серии. Таким образом, содержание неметаллических включений ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) по конкретному варианту рассчитывали как среднее арифметическое из 96 проб.

Влияние температур перегрева и заливки расплава на чистоту поверхности, размерную точность и пористость отливок

Влияние температур перегрева ($T_{\text{пер}}$) и заливки ($T_{\text{зал}}$) расплава на качественные показатели отливок в ходе проведения нескольких серий производственной апробации показано в таблице.

Экспериментальные результаты показали (см. таблицу), что из 12 вариантов технологии плавки и заливки расплава эффективными являются варианты 5 и 8. Следует отметить, что варианты 2 и 7 по показателям размерной точности и чистоты поверхности отливок удовлетворяют необходимым требованиям, но не соответствуют по пористости. Это объясняется тем, что достаточно высокие температуры плавки и заливки положительно влияют на изменение уровня микронеоднородности расплава [21, 23, 24], но приводят к повышенному содержанию неметаллических включений и не позволяют реализовать эффективные существующие способы рафинирования флюсами. Применяемая технология рафинирования расплава через стеклосетку ССФ-0,6 не обеспечивает необходимой очистки от неметаллических включений и газов, что и дает пористость выше 3-го балла.

Следует отметить, что в варианте 10, несмотря на удовлетворительные показатели по размерной точности и чистоте поверхности отливок, также наблюдается повышенная пористость исследуемых образцов. Очевидно, это связано с тем, что в этом режиме технологии применяется недостаточно высокая температура перегрева расплава, которая не позволяет нивелировать нежелательное влияние на качество литья повышенного количества используемых при плавке вторичных материалов.

Таким образом, наиболее рациональным вариантом в данных технологических условиях является вариант 8, при котором $T_{\text{пер}}$ составляет ~880÷890 °С, а $T_{\text{зал}}$ ~ 820÷830 °С. Вариант 5, при тех же положительных показателях качества литья, имеет большую температуру перегрева расплава по

Влияние температуры перегрева и заливки расплава на качество отливок (по 3 сериям каждого варианта технологии плавки и заливки)

Вариант	$T_{\text{пер}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{зал}}, ^\circ\text{C}$	Качественные показатели отливок		Пористость ²	Прожигаемость ¹	Заключение по технологии ³
			Чистота поверхности ¹	Размерная точность ¹			
1	990–1000	870–880	–	+	+	+	–
2		820–830	+	+	+	+	–
3		780–790	–	–	+	–	–
4	940–950	870–880	+	–	+	+	–
5		820–830	+	+	–	+	+
6		780–790	–	–	+	–	–
7	880–890	870–880	+	+	+	+	–
8		820–830	+	+	–	+	+
9		780–790	–	–	+	–	–
10	830–840	820–830	+	+	+	+	–
11		780–790	–	–	+	+	–
12	790–800	780–790	–	–	+	+	–

¹ «+» – удовлетворительная; «–» – неудовлетворительная
² «+» – есть; «–» – нет
³ «+» – эффективная; «–» – неэффективная

сравнению с вариантом 8, что экономически более затратно.

Влияние температуры перегрева и заливки расплава на содержание неметаллических включений в отливках

Известно [6, 9, 12, 21, 23, 24], что содержание неметаллических включений в алюминиевых сплавах сверх регламентированного количества может приводить к различным литейным дефектам и, соответственно, к браку литья (в основном, к пористости).

На рис. 2 представлены результаты исследования влияния температурных режимов плавки и заливки расплава на содержание неметаллических включений ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в исследуемых образцах из сплава АК7.

Полученные данные показывают (см. рис. 2), что из реализованных 12 вариантов, согласно таблице, технологии плавки и заливки расплава наиболее эффективными с точки зрения минимизации содержания неметаллических включений ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в сплаве АК7 также являются варианты 5 и 8, которые соответствуют $T_{\text{пер}} \sim 940\div 950\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{зал}} \sim 820\div 830\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{пер}} \sim 880\div 890\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{зал}} \sim 820\div 830\text{ }^\circ\text{C}$ и обеспечивают требуемое снижение уровня микронегодности, но не приводят к повышению

содержанию неметаллических включений. Это объясняется рациональными величинами температур перегрева и заливки расплава в литейную форму.

Следует отметить, что в настоящее время разработаны весьма эффективные способы рафинирования расплавов при получении алюминиевых отливок [22, 25–30]. Однако в случае литья по газифицируемыми моделям из-за высоких температур плавки и литья реализовать большинство этих способов не представляется возможным. Наибо-

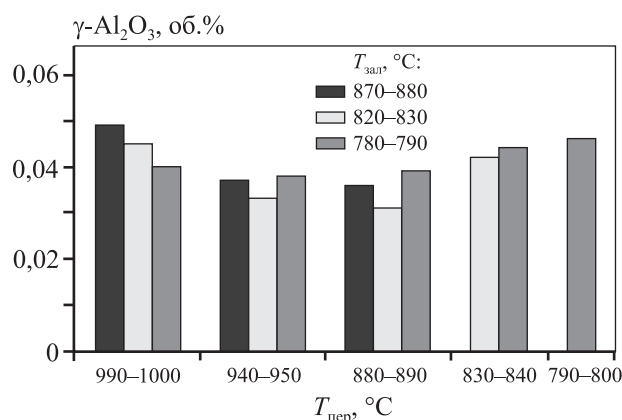


Рис. 2. Влияние температур перегрева и заливки расплава на содержание неметаллических включений ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в образцах из сплава АК7, полученных способом ЛГМ

лее целесообразным в данном случае в качестве надежной технологии рафинирования является использование фильтрации при заливке в литейную форму.

Также большую перспективу при получении качественных литых сплавов и изделий, кроме высокотемпературных перегревов, имеют другие различные способы воздействия на расплавы — как физические, так и технологические [31–37]. Развитие этих способов позволит заложить теоретические и технологические основы производства отливок с требуемыми структурой и свойствами.

Заключение

Показано, что при реализации технологии получения тонкостенных отливок из сплава АК7 литьем по газифицируемым моделям наиболее эффективными в рассматриваемых производственных условиях являются следующие режимы плавки и литья, обеспечивающие наилучшие качественные показатели герметичных отливок по размерной точности и чистоте поверхности: температура перегрева расплава — $880 \div 890$ °С, температура заливки в литейную форму — $820 \div 830$ °С. При этом исследованием влияния различных температурных режимов плавки и заливки расплава (состава АК7) при ЛГМ на содержание неметаллических включений в литом состоянии установлено, что минимальное содержание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в готовом сплаве обеспечивают: температура перегрева расплава — до $880 \div 890$ или $940 \div 950$ °С, температура заливки в литейную форму — $820 \div 830$ °С.

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. *Nesterov N.V., Ermilov A.G.* Low-frequency pulsation of melt during lost foam casting process: Part 2 // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2012. Vol. 53. No. 2. P. 150–154.
2. *Zhang L., Tan W., Hu H.* Determination of the heat transfer coefficient at the metal-sand mold interface of lost foam casting process // *Heat and Mass Transfer.* 2016. Vol. 52. Iss. 6. P. 1131–1138.
3. *Тухомирова И.М., Клименок Е.В.* Разработка технологии изготовления отливки литьем по газифицируемым моделям // *Литье и металлургия.* 2013. No. 3S (72). С. 132–137.
4. *Исагулов А.З., Куликов В.Ю., Laurent C., Твердохлебов Н.И., Щербакова Е.П.* Совершенствование литья по газифицируемым моделям // *Литейн. пр-во.* 2014. No. 4. С. 16–18.
5. *Guler K.A., Kisasoz A., Karaaslan A.* A study of expanded polyethylene (EPE) pattern application in aluminium lost foam casting // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 171–176.
6. *Griffiths W.D., Ainsworth M.J.* Hydrogen pick-up during mould filling in the lost foam casting of Al alloys // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. Iss. 1. P. 145–150.
7. *Jiang W., Li G., Fan Z., Wang L., Liu F.* Investigation on the interface characteristics of Al/Mg bimetallic castings processed by lost foam casting // *Metall. Mater. Trans. A.* 2016. Vol. 47. Iss. 5. P. 2462–2470.
8. *Griffiths W.D., Ainsworth M.J.* Instability of the liquid metal–pattern interface in the lost foam casting of aluminum alloys // *Metall. Mater. Trans. A.* 2016. Vol. 47. Iss. 6. P. 3137–3149.
9. *Barone M., Caulk D.* Analysis of mold filling in lost foam casting of aluminum: Method // *Int. J. Metalcasting.* 2008. Vol. 2. Iss. 3. P. 29–45.
10. *Wali K.F., Bhavnani S.H., Overfelt R.A., Sheldon D.S., Williams K.* Investigation of the performance of an expandable polystyrene injector for use in the lost-foam casting process // *Metall. Mater. Trans. B.* 2003. Vol. 34. Iss. 6. P. 843–851.
11. *Karimian M., Ourdjini A., Idris M.H., Jafari H.* Effects of casting parameters on shape replication and surface roughness of LM6 aluminium alloy cast using lost foam process // *Trans. Indian Inst. Met.* 2015. Vol. 68. Iss. 2. P. 211–217.
12. *Guler K.A., Kisasoz A., Karaaslan A.* Effects of pattern coating and vacuum assistance on porosity of aluminium lost foam castings // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 5. P. 424–428.
13. *Deev V.B., Ponomareva K.V., Yudin A.S.* Investigation into the density of polystyrene foam models when implementing the resource saving fabrication technology // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 3. P. 283–286.
14. *Pacyniak T.* Effect of refractory coating in the lost foam process // *Arch. Foundry Eng.* 2009. No. 9 (3). P. 255–260.
15. *Sharifi A., Mansouri Hasan Abadi M., Ashiri R.* Direct observation of effects of foam density, gating design and pouring temperature on mold filling process in lost foam casting of A356 alloy // *Conference: Proc. TMS Middle East — Mediterranean materials Congress on energy and infrastructure systems, MEMA.* 2015. P. 109–118.
16. *Dispinar D., Campbell J.* Porosity, hydrogen and bifilm content in Al alloy castings // *Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. 528. No. 10. P. 3860–3865.
17. *Sands M., Shivkumar S.* EPS bead fusion effects on fold defect formation in lost foam casting of aluminum alloys // *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. No. 8. P. 2373–2379.

18. *Tabibian S., Charkaluk E., Constantinescu A., Szymtka F.* Behavior, damage and fatigue life assessment of lost foam casting aluminum alloys under thermo-mechanical fatigue conditions // *Procedia Eng.* 2010. Vol. 2. No. 1. P. 1145—1154.
19. *Pacyniak T.* The effect of refractory coating permeability on the Lost Foam Process // *Arch. Foundry Eng.* 2008. Vol. 8. No. 3. P. 199—204.
20. *Griffiths W.D., Davies P.J.* The permeability of Lost Foam pattern coatings for Al alloy castings // *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. No. 16. P. 5441—5447.
21. *Deev V.B., Selyanin I.F., Kutsenko A.I., Belov N.A., Ponomareva K.V.* Promising resource saving technology for processing melts during production of cast aluminum alloys // *Metallurgist.* 2015. Vol. 58. Iss. 11—12. P. 1123—1127.
22. *Kolonakov A.A., Kukharensko A.V., Deev V.B., Abaturova A.A.* Structure and chemical composition of the AK12MMgN piston alloy fabricated based on various charges // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 4. P. 428—433.
23. *Deev V.B., Selyanin I.F., Ponomareva K.V., Yudin A.S., Tsetsorina S.A.* Fast cooling of aluminum alloys in casting with a gasifying core // *Steel Transl.* 2014. Vol. 44. No. 4. P. 253—254.
24. *Никитин В.И., Никитин К.В.* Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
25. *Selyanin I.F., Deev V.B., Kukharensko A.V.* Resource-saving and environment-saving production technologies of secondary aluminum alloys // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 3. P. 272—276.
26. *Бранчуков Д.Н., Панфилов А.В.* О новых комбинированных флюсах для рафинирования алюминиевых сплавов // *Литейн. пр-во.* 2009. No. 1. С. 2—5.
27. *Тен Э.Б., Рахуба Е.М., Киманов Б.М., Жолдубаева Ж.Д.* Ресурсы повышения рафинирующего потенциала фильтров для жидких металлов // *Литейщик России.* 2013. No. 11. С. 38—42.
28. *Румянцева Г.А., Немененок Б.М., Задружный С.П., Муравичский А.М.* Повышение экологической безопасности силуминов за счет использования низкотоксичных флюсов и препаратов // *Литье и металлургия.* 2010. No. 4 (58). С. 77—82.
29. *Садох А.А., Волочко А.Т.* Рафинирование алюминиевых сплавов инертными газами // *Литье и металлургия.* 2012. No. 3 (69). С. 69—71.
30. *Грачев А.Н., Леушин И.О., Маслов К.А., Леушина Л.И.* Применение шлама соляных закалочных ванн для рафинирования алюминиевых сплавов // *Цвет. металлы.* 2015. No. 11 (875). С. 76—79.
31. *Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu., Glushchenkov V.A., Chernikov D.G.* Melt treatment by pulsed magnetic fields aimed at controlling the structure and properties of industrial silumins // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. Iss. 3. P. 202—210.
32. *Nikitin K.V., Amosov E.A., Nikitin V.I., Glushchenkov V.A., Chernikov D.G.* Theoretical and experimental substantiation of treatment of aluminum-based melts by pulsed magnetic fields // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 6. P. 599—605.
33. *Prusov E.S., Panfilov A.A.* Properties of cast aluminum-based composite alloys reinforced by endogenous and exogenous phases // *Russ. Metall.* 2011. No. 7. P. 670—674.
34. *Prusov E.S., Panfilov A.A.* Influence of repeated remeltings on formation of structure of castings from aluminium matrix composite alloys // *Metal 2013: Proc. 22-nd Int. conf. on metallurgy and materials.* 2013. No. 1. P. 1152—1156.
35. *Ivanov Y.F., Alsaraeva K.V., Gromov V.E., Popova N.A., Konovalov S.V.* Fatigue life of silumin treated with a high-intensity pulsed electron beam // *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2015. Vol. 9. Iss. 5. P. 1056—1059.
36. *Ivanov Y.F., Alsaraeva K.V., Gromov V.E., Konovalov S.V., Semina O.A.* Evolution of Al—19,4Si alloy surface structure after electron beam treatment and high cycle fatigue. // *Mater. Sci. Technol. (UK).* 2015. Vol. 31. Iss. 13a. P. 1523—1529.
37. *Selyanin I.F., Deev V.B., Belov N.A., Prikhodko O.G., Ponomareva K.V.* Physical modifying effects and their influence on the crystallization of casting alloys // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 4. P. 434—436.

References

1. *Nesterov N.V., Ermilov A.G.* Low-frequency pulsation of melt during lost foam casting process: Part 2. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2012. Vol. 53. No. 2. P. 150—154.
2. *Zhang L., Tan W., Hu H.* Determination of the heat transfer coefficient at the metal-sand mold interface of lost foam casting process. *Heat and Mass Transfer.* 2016. Vol. 52. Iss. 6. P. 1131—1138.
3. *Tikhomirova M.I., Klimenok E.V.* Razrabotka tekhnologii izgotovleniya otlivki lit'iem po gazifitsiruemyim modelyam [The development of manufacturing technology of castings by casting on gasified models]. *Lit'ye i metallurgiya.* 2013. No. 3S (72). P. 132—137.
4. *Isagulov A.Z., Kulikov V.Yu., Laurent C., Tverdokhlebov N.I., Shcherbakova E.P.* Sovershenstvovanie lit'ya po gazifitsiruemyim modelyam [The improvement of casting on gasified models]. *Liteinoe proizvodstvo.* 2014. No. 4. P. 16—18.
5. *Guler K.A., Kisasoz A., Karaaslan A.* A study of expanded polyethylene (EPE) pattern application in aluminium lost foam casting. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 2. P. 171—176.
6. *Griffiths W.D., Ainsworth M.J.* Hydrogen pick-up during mould filling in the lost foam casting of Al alloys. *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. Iss. 1. P. 145—150.
7. *Jiang W., Li G., Fan Z., Wang L., Liu F.* Investigation on the interface characteristics of Al/Mg bimetallic castings processed by lost foam casting. *Metall. Mater. Trans. A.* 2016. Vol. 47. Iss. 5. P. 2462—2470.
8. *Griffiths W.D., Ainsworth M.J.* Instability of the liquid metal—pattern interface in the lost foam casting of aluminum alloys. *Metall. Mater. Trans. A.* 2016. Vol. 47. Iss. 6. P. 3137—3149.

9. Barone M., Caulk D. Analysis of Mold Filling in Lost Foam Casting of Aluminum: Method. *Int. J. Metalcasting*. 2008. Vol. 2. Iss. 3. P. 29–45.
10. Wali K.F., Bhavnani S.H., Overfelt R.A., Sheldon D.S., Williams K. Investigation of the performance of an expandable polystyrene injector for use in the lost-foam casting process. *Metall. Mater. Trans. B*. 2003. Vol. 34. Iss. 6. P. 843–851.
11. Karimian M., Ourdjini A., Idris M.H., Jafari H. Effects of casting parameters on shape replication and surface roughness of LM6 aluminium alloy cast using lost foam process. *Trans. Indian Inst. Met.* 2015. Vol. 68. Iss. 2. P. 211–217.
12. Guler K.A., Kisasoz A., Karaaslan A. Effects of pattern coating and vacuum assistance on porosity of aluminium lost foam castings. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 5. P. 424–428.
13. Deev V.B., Ponomareva K.V., Yudin A.S. Investigation into the density of polystyrene foam models when implementing the resource saving fabrication technology. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 3. P. 283–286.
14. Pacyniak T. Effect of refractory coating in the lost foam process. *Arch. Foundry Eng.* 2009. No. 9 (3). P. 255–260.
15. Sharifi A., Mansouri Hasan Abadi M., Ashiri R. Direct observation of effects of foam density, gating design and pouring temperature on mold filling process in lost foam casting of A356 alloy. In: *Conference: Proc. TMS Middle East — Mediterranean materials Congress on energy and infrastructure systems, MEMA*. 2015. P. 109–118.
16. Dispinar D., Campbell J. Porosity, hydrogen and bifilm content in Al alloy castings. *Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. 528. No. 10. P. 3860–3865.
17. Sands M., Shivkumar S. EPS bead fusion effects on fold defect formation in lost foam casting of aluminum alloys. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. No. 8. P. 2373–2379.
18. Tabibian S., Charkaluk E., Constantinescu A., Szymtka F. Behavior, damage and fatigue life assessment of lost foam casting aluminum alloys under thermo-mechanical fatigue conditions. *Procedia Eng.* 2010. Vol. 2. No. 1. P. 1145–1154.
19. Pacyniak T. The effect of refractory coating permeability on the Lost Foam Process. *Arch. Foundry Eng.* 2008. Vol. 8. No. 3. P. 199–204.
20. Griffiths W.D., Davies P.J. The permeability of Lost Foam pattern coatings for Al alloy castings. *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. No. 16. P. 5441–5447.
21. Deev V.B., Selyanin I.F., Kutsenko A.I., Belov N.A., Ponomareva K.V. Promising resource saving technology for processing melts during production of cast aluminum alloys. *Metallurgist*. 2015. Vol. 58. Iss. 11–12. P. 1123–1127.
22. Kolonakov A.A., Kukhareno A.V., Deev V.B., Abaturova A.A. Structure and chemical composition of the AK12MMgN piston alloy fabricated based on various charges. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 4. P. 428–433.
23. Deev V.B., Selyanin I.F., Ponomareva K.V., Yudin A.S., Tsetso-rina S.A. Fast cooling of aluminum alloys in casting with a gasifying core. *Steel Transl.* 2014. Vol. 44. No. 4. P. 253–254.
24. Nikitin V.I., Nikitin K.V. *Nasledstvennost' v litykh splavakh [Heredity in cast alloys]*. Moscow: Mashinostroenie-1, 2005.
25. Selyanin I.F., Deev V.B., Kukhareno A.V. Resource-saving and environment-saving production technologies of secondary aluminum alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 3. P. 272–276.
26. Branchukov D.N., Panfilov A.V. O novykh kombinirovannykh flyusakh dlya rafinirovaniya alyuminiyevykh splavov [About new combined fluxes for refining aluminum alloys]. *Liteinoe proizvodstvo*. 2009. No. 1. P. 2–5.
27. Ten E.B., Rakhuba E.M., Kimanov B.M., Zholdubae-va Zh.D. Resursy povysheniya rafinirovushchego potentsiala fil'trov dlya zhidkikh metallov [Resources increase refining capacity of filters for liquid metal]. *Liteishchik Rossii*. 2013. No. 11. P. 38–42.
28. Rumyantseva G.A., Nemenenok B.M., Zadrutskii S.P., Muravitskii A.M. Povyshenie ekologicheskoi bezopasnosti siluminov za schet ispol'zovaniya nizkotoksichnykh flyusov i preparatov [Increasing ecological safety Silumins through the use of low-toxicity products and fluxes]. *Lit'ye i metallurgiya*. 2010. No. 4 (58). P. 77–82.
29. Sadokha M.A., Volochko A.T. Rafinirovanie alyuminiyevykh splavov inertnymi gazami [Refining aluminum alloys by inert gases]. *Lit'ye i metallurgiya*. 2012. No. 3 (69). P. 69–71.
30. Grachev A.N., Leushin I.O., Maslov K.A., Leushina L.I. Primenenie shlama solyanykh zakalochnykh vann dlya rafinirovaniya alyuminiyevykh splavov [Application of of sludge the salt of quenching bath for the refining of aluminum alloys]. *Tsvetnye metally*. 2015. No. 11 (875). P. 76–79.
31. Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu., Glushchenkov V.A., Chernikov D.G. Melt treatment by pulsed magnetic fields aimed at controlling the structure and properties of industrial silumins. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. Iss. 3. P. 202–210.
32. Nikitin K.V., Amosov E.A., Nikitin V.I., Glushchenkov V.A., Chernikov D.G. Theoretical and experimental substantiation of treatment of aluminum-based melts by pulsed magnetic fields. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. Iss. 6. P. 599–605.
33. Prusov E.S., Panfilov A.A. Properties of cast aluminum-based composite alloys reinforced by endogenous and exogenous phases. *Russ. Metall.* 2011. No. 7. P. 670–674.
34. Prusov E.S., Panfilov A.A. Influence of repeated remeltings on formation of structure of castings from aluminium matrix composite alloys. In: *Metal 2013: Proc. 22-nd Int. conf. on metallurgy and materials*. 2013. No. 1. P. 1152–1156.
35. Ivanov Y.F., Alsaraeva K.V., Gromov V.E., Popova N.A., Kononov S.V. Fatigue life of silumin treated with a high-intensity pulsed electron beam. *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015. Vol. 9. Iss. 5. P. 1056–1059.
36. Ivanov Y.F., Alsaraeva K.V., Gromov V.E., Kononov S.V., Semina O.A. Evolution of Al–19,4Si alloy surface structure after electron beam treatment and high cycle fatigue. *Mater. Sci. Technol. (UK)*. 2015. Vol. 31. Iss. 13a. P. 1523–1529.
37. Selyanin I.F., Deev V.B., Belov N.A., Prikhodko O.G., Ponomareva K.V. Physical modifying effects and their influence on the crystallization of casting alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2015. Vol. 56. No. 4. P. 434–436.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛУМИНОВ

© 2017 г. **К.В. Никитин, В.И. Никитин, И.Ю. Тимошкин**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Статья поступила в редакцию 09.01.16 г., доработана 08.11.16 г., подписана в печать 14.11.16 г.

Повышение суммы легирующих элементов в промышленных силуминах обуславливает формирование в их структуре избыточных интерметаллидных фаз. При внесении в такие сплавы модификаторов выше некоторого определенного количества происходит огрубление структурных составляющих вследствие перемодифицирования, что может вызвать снижение механических свойств литых сплавов. С увеличением суммы легирующих элементов в сплавах от 7,35 % (АК7ч) до 14,3 % (АК10М2Н) оптимальный расход модифицирующего микрокристаллического переплава уменьшается с 0,6 до 0,3 мас.%. При использовании лигатуры АITi5 оптимальное количество вводимого титана снижается с 0,05 до 0,01 %, а в случае лигатуры АITi5B1 — с 0,02 до 0,01 %. С увеличением содержания кремния усиливается модифицирующее воздействие лигатуры АISr10, причем при меньших количествах вводимого в сплавы стронция. Показано, что расход металлического модификатора зависит от его модифицирующей способности, а также от суммы легирующих элементов в модифицируемом силумине.

Ключевые слова: промышленные силумины, сумма легирующих элементов, микрокристаллический модифицирующий переплав, микрокристаллические модифицирующие лигатуры, оптимальный расход модификаторов.

Никитин К.В. — докт. техн. наук, доцент, декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). Тел.: (846) 333-61-01. Факс: (846) 242-22-68.
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Никитин В.И. — докт. техн. наук, проф., заведующий кафедрой литейных и высокоэффективных технологий СамГТУ. Тел./факс: (846) 242-22-68. E-mail: tlp@samgtu.ru.

Тимошкин И.Ю. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. Тел.: (846) 333-61-01. Факс: (846) 242-22-68.
E-mail: ivan-mns@mail.ru.

Для цитирования: Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю. Влияние модификаторов на изменение механических свойств силуминов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 72–76.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-72-76.

Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu.

Influence of modifiers on the change of mechanical properties of silumins

An increase in the sum of alloying elements in industrial silumins causes excess intermetallic phases to form in their structure. When the amount of modifiers introduced into such alloys exceeds a certain amount, structural components coarsen due to overmodification, which may cause deterioration of mechanical properties of cast alloys. As the amount of alloying elements in alloys increases from 7,35 % (AK7ch) to 14,3 % (AK10M2N), the optimum consumption of the modifying microcrystalline remelt decreases from 0,6 to 0,3 wt.%. The optimum amount of introduced titanium is reduced from 0,05 to 0,01 % when using the AITi5 master alloy and from 0,02 to 0,01 % when using the AITi5B1 master alloy. With an increase in the silicon content, the modifying effect of the AISr10 master alloy is enhanced, while the amounts of strontium introduced into alloys are smaller. The paper demonstrates that metallic modifier consumption depends on its modifying property, as well as on the sum of alloying elements in the modified silumin.

Keywords: industrial silumins, amount of alloying elements, microcrystalline modifying remelt, microcrystalline modifying master alloys, optimized flow of modifiers.

Nikitin K.V. — Dr. Sci. (Tech.), associate prof., dean of the faculty of mechanical engineering, metallurgy and transport of Samara State Technical University (SSTU) (443100, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244).
E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Nikitin V.I. — Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.
E-mail: tlp@samgtu.ru.

Timoshkin I.Yu. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU.

Citation: Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu. Vliyanie modifikatorov na izmenenie mekhanicheskikh svoystv siluminov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 3. P. 72–76. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-72-76.

Введение

Анализ общемировых тенденций по управлению качеством литых изделий из сплавов системы Al—Si показывает, что основным направлением является модифицирование их структуры, которое может осуществляться с помощью физических воздействий на расплавы, а также за счет введения различных модифицирующих добавок (как правило, лигатур различных составов).

Актуальными являются способы, которые основаны на высокотемпературной обработке расплавов [1—4]. При этом основное внимание уделяется заэвтектическим сплавам с содержанием кремния 17—20 % [2, 3]. Это, вероятно, связано с тем, что данные сплавы могут использоваться в качестве как лигатур, так и основы для приготовления сплавов поршневого назначения. Показано, что различные виды температурно-временной обработки заэвтектических расплавов способствуют изменению морфологии и существенному измельчению кристаллов первичного кремния в структуре твердых сплавов. Исследования перегретых расплавов на основе алюминия с различным содержанием кремния с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (small angle neutron scattering — SANS) показали, что в них присутствуют частицы (элементы структуры расплавов), унаследованные от исходных шихтовых материалов [5].

Влияние комплексной обработки на структуру и свойства силуминов изучалось в работах [6—8]. Обработка сплавов в твердотвердом состоянии сдвиговыми деформациями [6] или синтезирование упрочняющих фаз непосредственно в расплаве [7] обеспечивает формирование благоприятных структурных составляющих и высоких физико-механических свойств силуминов. Значительное измельчение кристаллов эвтектического кремния в силумине марки А356.2 (по стандарту США ASTM B179-92) установлено при совместном модифицировании добавками стронция и термовременной обработке расплава [9].

По-прежнему большое внимание исследователей уделяется вопросам модифицирования алюминиевых сплавов и разработки новых составов модификаторов с металлической матрицей [10—12]. В данном направлении в основном изучается влияние лигатур Al—Ti и Al—Ti—В различных составов. Отмечается [12], что перспективными модификаторами для алюминиевых сплавов являются лигатуры Al—6Ti—0,02C, Al—3Ti—0,15C,

Al—1Sc, Al—2Sc, а также лигатуры более сложных составов Al—Ti—C—Sr, которые воздействуют одновременно на кристаллы кремния и дендриты алюминия в силуминах. При этом подчеркивается, что наибольшую эффективность имеют прутковые лигатуры, которые получают или твердофазной деформацией из слитков, или совмещенными процессами литья и деформации.

Следует отметить, что в исследованиях по модифицированию сплавов системы Al—Si практически не уделяется внимание эффективности модифицирования в зависимости от суммы легирующих элементов в сплавах. В связи с этим в настоящей работе представлены результаты по изучению эффективности различных модификаторов с металлической матрицей в зависимости от суммы легирующих элементов в силуминах промышленных марок.

Материалы и методика экспериментов

Было исследовано влияние микрокристаллических модификаторов на структуру и свойства 5 марок промышленных силуминов.

Компоненты шихты и виды реагентов для рафинирования сплавов представлены в табл. 1.

Сплавы готовили в печи сопротивления в графитошамотном тигле емкостью 10 кг по алюминию. Небольшую часть готовых сплавов заливали в водоохлаждаемый валковый кристаллизатор, получая ленты толщиной 1,5—2,0 мм. Кристаллизация сплавов при этом происходила со скоростью охлаждения $v_{\text{охл}} \sim 10^3$ °C/с. Согласно классификации, такой вид шихты относится к модифицирующим микрокристаллическим переплавам (ММКП) [13—15]. Оставшуюся часть готовых сплавов заливали в чугунные изложницы, получая чушки толщиной 20—25 мм. Химические составы сплавов соответствовали требованиям ГОСТ.

Эксперименты по модифицированию сплавов проводили в настольных печах сопротивления GRAFICARBO в стальных, окрашенных противопригарной краской тиглях емкостью 0,4 кг по алюминию. Навески сплавов отдельно расплавляли и при температуре 740 ± 10 °C осуществляли модифицирование. После выдержки в течение 10 мин производили заливку расплавов в чугунный кокиль, получая опытную отливку типа «пластина» толщиной 15 мм. Характеристики применяемых модификаторов и их количества, вводимые в расплавы, представлены в табл. 2.

Таблица 1

Компоненты шихты, используемые для приготовления сплавов

Марка сплава	ГОСТ	Компоненты шихты	Реагенты для рафинирования
AK7ч	1583-93	Чушковые алюминий марки А7, силумин марки СИЛО, магний марки Mg90	Хлористый цинк (0,2 % от массы плавки)
AK9ч		Чушковые алюминий марки А7, силумин марки СИЛО, магний марки Mg90, легатура AlMn10	Смесь солей 33 % NaCl + 67 % KCl (0,1 % от массы плавки)
AK8M3ч		Чушковый сплав	—
AK6M2		Отходы в виде кокильных образцов для механических испытаний	—
AK10M2H	30620-98	Отходы в виде бракованных поршней	—

Таблица 2

Характеристика применяемых модификаторов

№ п/п	Модификатор	Количество, вводимое в сплав, %	Способ получения
1	ММкП	0,1–1,5 (по массе)	Заливка в валковый водоохлаждаемый кристаллизатор ($v_{\text{охл}} \sim 10^3$ °C/с)
2	AlTi5	0,01–0,03 (по Ti)	Заливка в валковый водоохлаждаемый кристаллизатор ($v_{\text{охл}} \sim 10^2$ °C/с)
3	AlSr10	0,01–0,03 (по Sr)	Заливка в валковый водоохлаждаемый кристаллизатор ($v_{\text{охл}} \sim 10^3$ °C/с)
4	AlTi5B1	0,005–0,02 (по Ti)	Пруток, получаемый деформацией

Примечание. ММкП – модифицирующий микрокристаллический переплав соответствующего сплава по табл. 1. Модификаторы 1–3 получали в Центре литейных технологий СамГТУ, производитель 4 – фирма KBM (Нидерланды). Химические составы модификаторов 2–4 соответствовали ГОСТ 53777-2010.

Временное сопротивление и относительное удлинение определяли в литом состоянии на вырезанных из отливки образцах (ГОСТ 1497-84).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследуемые сплавы существенно отличаются друг от друга суммой легирующих элементов, интервалы которых регламентируются соответствующими стандартами (рис. 1).

В табл. 3 приведены оптимальные количества модификаторов, при которых были получены наиболее высокие значения физико-механических свойств у исследуемых силуминов. На рис. 2 показано влияние модификаторов при их оптимальной добавке (по табл. 3) на механические свойства сплавов.

Анализ полученных результатов позволил установить взаимосвязь между суммой легирующих элементов в силуминах и оптимальным количеством вводимых модификаторов (рис. 3). Видно, что с увеличением суммы легирующих элементов в сплавах отмечается устойчивая тенденция к снижению расхода модификаторов.

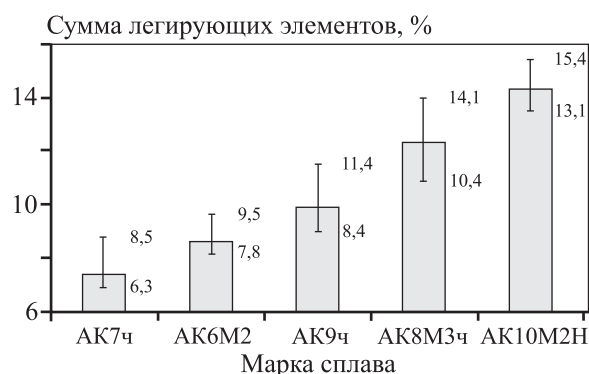


Рис. 1. Распределение сплавов по сумме легирующих элементов

Цифры у планок – минимально и максимально допустимое содержание суммы легирующих

Повышение суммы легирующих элементов способствует формированию дисперсной структуры сплавов и избыточных интерметаллидных фаз. При внесении металлических модификаторов выше некоторого определенного количества, вероятно, происходит перемодифицирование и огрубление структурных составляющих, что вызывает снижение механических свойств.

Таблица 3
Оптимальные количества модификаторов
в зависимости от марки силуминов

Марка сплава	Оптимальное количество модификатора, %			
	ММкП (по массе)	AlTi5 (по Ti)	AlSr10 (по Sr)	AlTi5B1 (по Ti)
AK7ч	0,6	0,05	—	0,02
AK6M2	0,5	0,02	0,02	0,015
AK9ч	0,5	0,02	0,015	0,01
AK8M3ч	0,4	0,03	—	—
AK10M2H	0,3	0,01	0,01	0,01

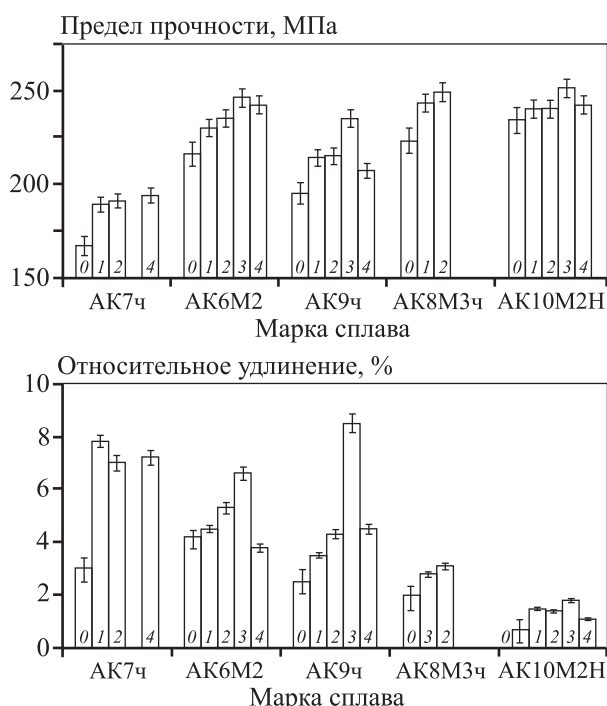


Рис. 2. Влияние вида модификаторов при их оптимальном количестве (по табл. 3) на механические свойства сплавов
0 — без модифицирования; 1–4 — модификаторы по табл. 2

С ростом содержания кремния усиливается модифицирующее воздействие лигатуры AlSr10, причем при меньших количествах вводимого в сплавы стронция.

Следует отметить эффективность модифицирующих микрокристаллических переплавов. Причем с увеличением суммы легирующих элементов в сплавах растет и эффективность добавок ММкП со снижением их расхода от 0,6 до 0,3 мас. %.

Заключение

На основании проведенных исследований установлена зависимость расхода модификатора от

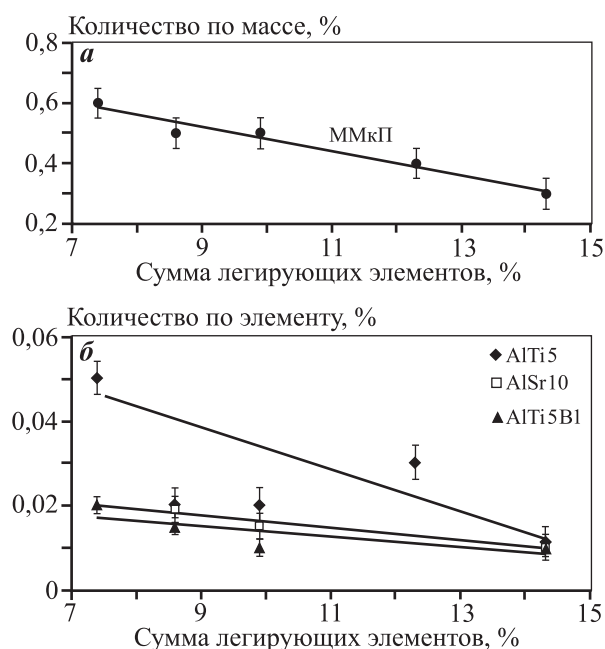


Рис. 3. Влияние суммы легирующих элементов в силуминах на оптимальное количество модификаторов, обеспечивающее наибольший прирост свойств в исследованном диапазоне
а — модифицирование добавками ММкП;
б — микрокристаллическими лигатурами

суммы легирующих элементов в промышленных силуминах. С увеличением данного показателя от 7,35 % (AK7ч) до 14,3 % (AK10M2H) оптимальный расход модифицирующего микрокристаллического переплава (ММкП) уменьшается с 0,6 до 0,3 мас. %. Снижается оптимальное количество вводимого титана с 0,05 до 0,01 % при использовании лигатуры AlTi5 и с 0,02 до 0,01 % — в случае лигатуры AlTi5B1. Такая же тенденция установлена и для лигатуры AlSr10. Результаты исследований позволяют сформулировать важный практический вывод: оптимальный расход металлического модификатора зависит от его модифицирующей способности, а также от суммы легирующих элементов в модифицируемом силумине.

Работа выполнена при финансовой поддержке из средств Министерства образования и науки России, выделяемых на программу развития СамГТУ в качестве опорного вуза.

Литература

1. Mishra R.K., Venkatesh R. Theoretical evaluation of structural and various associated properties of Al—Si melts // Chem. Phys. 2008. Vol. 354. No. 1—3. P. 112—117.
2. Piątkowski J. The effect of Al—17wt.%Si alloy melt overheating on solidification process and microstructure evolution // Solid State Phenomena. 2011. Vol. 176. P. 29—34.

3. Shittu M.D., Ibitoye S.A., Olawale J.O., Popoola A.P.I. Superheat influence on mechanical properties of cast hypoeutectic aluminium-silicon alloy // *Int. J. Cast Met. Res.* 2012. Vol. 25. No. 3. P. 170—175.
4. Piątkowski J., Gajdzik B., Matuła T. Crystallization and structure of cast A390.0 alloy with melt overheating temperature // *Metalurgija.* 2012. Vol. 51. No. 3. P. 321—324.
5. Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J., Besser M., Morris J.R., Dahlborg U. Superheat-dependent microstructure of molten Al—Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 550. P. 9—22.
6. Barekar N.S., Babu N.H., Fan Z., Dhindaw B.K. Effect of intensive shearing on morphology of primary silicon and properties of hypereutectic Al—Si alloy // *Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26. No. 8. P. 975—980.
7. Liu Z., Xie M. Hypereutectic Al—Si—Mg in situ composite prepared by melt superheating // *Adv. Mater. Res.* 2011. Vol. 194—196. P. 113—116.
8. Sun Y., Wang Q., Geng H. Effects of complex modifying technique on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al—Si alloys // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. No. 5. P. 2104—2109.
9. Al Kahtani S.A. Effect of melt thermal treatment on eutectic silicon particles characteristics in cast Al—Si—Mg alloys // *Adv. Mater. Sci. Appl.* 2013. Vol. 2. Iss. 4. P. 144—153.
10. Nagendra Prasad K., Kumar R. Investigations on effects of grain refinement on aluminum alloy casting // *Int. J. Emerg. Trends Eng. Develop.* 2015. Vol. 4. Iss. 5. P. 490—501.
11. Rathod N.R., Manghani J.V. Effect of modifier and grain refiner on cast Al-7Si aluminum alloy: A review // *Int. J. Emerg. Trends Eng. Develop.* 2012. Iss. 2. Vol. 5. P. 574—581.
12. Lakhwinder S., Geetesh G., Rupinderpreet S. Review of the latest developments in grain refinement // *Int. J. Modern Eng. Res.* 2012. Vol. 2. Iss. 4. P. 2724—2727.
13. Никитин В.И., Никитин К.В. Научные принципы создания нового класса мелкокристаллических модификаторов для металлических расплавов // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов: Матер. IV междунар. конф. (Москва, 26—29 апр. 2005 г.). М.: Знание, 2005. С. 297—307.
14. Никитин В.И., Никитин К.В. Наследственность в литых сплавах. М.: Машиностроение-1, 2005.
15. Никитин К.В., Никитин В.И., Тимошкин И.Ю. Управление качеством литых изделий из алюминиевых сплавов на основе явления структурной наследственности. М.: Радуница, 2015.
- heating on solidification process and microstructure evolution. *Solid State Phenomena.* 2011. Vol. 176. P. 29—34.
3. Shittu M.D., Ibitoye S.A., Olawale J.O., Popoola A.P.I. Superheat influence on mechanical properties of cast hypoeutectic aluminium-silicon alloy. *Int. J. Cast Met. Res.* 2012. Vol. 25. No. 3. P. 170—175.
4. Piątkowski J., Gajdzik B., Matuła T. Crystallization and structure of cast A390.0 alloy with melt overheating temperature. *Metalurgija.* 2012. Vol. 51. No. 3. P. 321—324.
5. Calvo-Dahlborg M., Popel P.S., Kramer M.J., Besser M., Morris J.R., Dahlborg U. Superheat-dependent microstructure of molten Al—Si alloys of different compositions studied by small angle neutron scattering. *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 550. P. 9—22.
6. Barekar N.S., Babu N.H., Fan Z., Dhindaw B.K. Effect of intensive shearing on morphology of primary silicon and properties of hypereutectic Al—Si alloy. *Mater. Sci. Technol.* 2010. Vol. 26. No. 8. P. 975—980.
7. Liu Z., Xie M. Hypereutectic Al—Si—Mg in situ composite prepared by melt superheating. *Adv. Mater. Res.* 2011. Vol. 194—196. P. 113—116.
8. Sun Y., Wang Q., Geng H. Effects of complex modifying technique on microstructure and mechanical properties of hypereutectic Al—Si alloys. *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. No. 5. P. 2104—2109.
9. Al Kahtani S.A. Effect of melt thermal treatment on eutectic silicon particles characteristics in cast Al—Si—Mg alloys. *Adv. Mater. Sci. Appl.* 2013. Vol. 2. Iss. 4. P. 144—153.
10. Nagendra Prasad K., Kumar R. Investigations on effects of grain refinement on aluminum alloy casting. *Int. J. Emerg. Trends Eng. Develop.* 2015. Vol. 4. Iss. 5. P. 490—501.
11. Rathod N.R., Manghani J.V. Effect of modifier and grain refiner on cast Al-7Si aluminum alloy: A review. *Int. J. Emerg. Trends Eng. Develop.* 2012. Iss. 2. Vol. 5. P. 574—581.
12. Lakhwinder S., Geetesh G., Rupinderpreet S. Review of the latest developments in grain refinement. *Int. J. Modern Eng. Res.* 2012. Vol. 2. Iss. 4. P. 2724—2727.
13. Nikitin V.I., Nikitin K.V. Nauchnye printsipy sozdaniya novogo klassa melkokristallicheskich modifikatorov dlya modifitsirovaniya metallicheskich rasplavov. In: *Teoriya i praktika tekhnologii proizvodstva izdelii iz kompozitsionnykh materialov i novykh metallicheskich splavov*: Mater. IV mezhdunar. konf. [Scientific principles of creation of a new class of fine-crystalline modifiers for metal melts. In: *Theory and practice of technologies of manufacturing of products from composite materials and new metal alloys*: Mater. IV Int. conf. (Moscow, 26—29 April 2005)]. Moscow: Znanie, 2005. P. 297—307.
14. Nikitin V.I., Nikitin K.V. Nasledstvennost' v litykh splavakh [Heredity in cast alloys]. Moscow: Mashinostroyeniye-1, 2005.
15. Nikitin K.V., Nikitin V.I., Timoshkin I.Yu. Upravlenie kachestvom litykh izdelii iz alyuminiyevykh splavov na osnove yavleniya strukturnoi nasledstvennosti [Quality control of cast products from aluminium alloys based on the phenomenon of structural heredity]. Moscow: Radunitsa, 2015.

References

ПРЕССОВАНИЕ ПРИЗМАТИЧЕСКИХ И ВИНТОВЫХ ПРОФИЛЕЙ ИЗ МЕДИ М4

© 2017 г. А.М. Иванов

Институт физико-технических проблем Севера (ИФТПС) им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск

Статья поступила в редакцию 27.04.16 г., доработана 23.11.16 г., подписана в печать 28.11.16 г.

Рассматриваются методы прессования призматических и винтовых металлических профилей. Приведен пример холодного прессования заготовки из меди М4 с получением сплошного профиля квадратного сечения. Проведено сравнение традиционного прессования (экструдирования) и экструдирования с последующим прессованием с кручением (экструдирования и винтового прессования – ЭВП) по механическим характеристикам, энергоемкости и характеру разрушения образцов из меди. При этом ЭВП заготовки выполнялось в одном устройстве при одном технологическом процессе. Прессованию призматических и винтовых профилей в 1 проход при комнатной температуре подвергали объемные медные заготовки $\varnothing 11,7 \times 60$ мм. Нагружение заготовки пуансоном осуществлялось с помощью гидравлического пресса. После деформационной обработки были получены сплошные медные призматические и винтовые профили с квадратным сечением 8×8 мм. Представлены результаты по механическим свойствам, закономерностям деформирования и механизму разрушения при одноосном растяжении образцов из технической меди М4 в состоянии поставки и после упрочнения. Механические испытания на одноосное растяжение образцов с рабочим размером $\varnothing 3 \times 15$ мм проводили на испытательной машине UTS-20k при постоянной скорости нагружения, равной $3,33 \cdot 10^{-5}$ м·с⁻¹. Установлено некоторое повышение прочности меди, подвергнутой экструзии в один проход при комнатной температуре. Винтовое прессование после экструзии обеспечивает более высокую пластичность по сравнению с исходным состоянием и экструзией. Выполнено фрактографическое исследование изломов образцов на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi TM 3030» в режиме вторичных электронов. Показано, что механизм разрушения медных образцов в состоянии поставки, а также после экструзии и ЭВП качественно одинаковый. Разрушение образцов из меди М4 как в исходном состоянии, так и после деформационной обработки по указанным режимам произошло по механизму вязкого разрушения. Выявлено, что медь, подвергнутая ЭВП, обладает большей энергоемкостью в связи с повышением пластичности. Излом в волокнистой зоне для образца, подвергнутого ЭВП, отличается ярусным расположением блоков ямок. Крупные ямки и микроямки во всех состояниях меди присутствуют как в волокнистой зоне, так и в периферийной области среза.

Ключевые слова: экструзия, винтовое прессование, медь, прочность, пластичность, фрактография, излом образца, механизм разрушения.

Иванов А.М. — канд. техн. наук, вед. науч. сотр. ИФТПС СО РАН (677980, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1).

Тел.: (4112) 39-05-79. E-mail: a.m.ivanov@iptpn.ysn.ru.

Для цитирования: Иванов А.М. Прессование призматических и винтовых профилей из меди М4 // Изв. вузов.

Цвет. металлургия. 2017. No. 3. С. 77–84. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-77-84.

Ivanov A.M.

Press forming of prismatic and screw-shaped sections of M4 copper

The paper considers pressing methods for prismatic and screw-shaped metal sections. An example of cold pressing of a M4 copper billet to produce a solid square section making is provided. The paper compares traditional pressing (extrusion) and extrusion with subsequent pressing and torsion (extrusion and screw pressing) with regard to mechanical characteristics, energy intensity and fracture pattern of copper samples. At the same time, extrusion and screw pressing of a billet was carried out in one device within one process operation. Bulk copper billets $\varnothing 11,7 \times 60$ mm were subjected to prismatic and screw-shaped section pressing in one pass at the room temperature. A hydraulic press was used for billet pressing with a punch. Solid copper prismatic and screw-shaped sections with a square section of 8×8 mm were obtained following the deformation processing. The paper presents findings on mechanical properties, deformation regularities, and the fracture mechanism during monoaxial stretching of M4 commercial copper samples in the as-delivered and as-hardened states. Mechanical tests for monoaxial stretching of samples with working dimensions of $\varnothing 3 \times 15$ mm was made using the UTS-20k testing machine at a constant loading rate of $3,33 \cdot 10^{-5}$ m·s⁻¹. A certain strength improvement of copper extruded in one pass at a room temperature was found. Screw pressing after extrusion ensures a higher ductility as compared to the original state and extrusion. The paper describes a fractographic investigation of fractures in samples using the Hitachi TM 3030 scanning electron microscope in the secondary electron mode. The paper demonstrates that the fracture mechanism of copper samples in the as-delivered state, as well as following the extrusion and extrusion and screw pressing, is qualitatively the same. Fracturing of M4 copper samples both in the original state and following deformation processing under the indicated regimes occurred by a mechanism of ductile fracture. It was found that copper subjected to extrusion and screw pressing featured greater energy intensity due to higher

ductility. The fracture in the fibrous area of the sample subjected to extrusion and screw pressing is notable for the tiered arrangement of pit blocks. Large pits and micropits in all copper states are present both in the fibrous area and in the peripheral area of the cut.

Keywords: extrusion, screw pressing, copper, strength, ductility, fractography, sample fracture, fracture mechanism.

Ivanov A.M. — Cand. Sci. (Tech.), leading researcher of the Institute of Physical and Technical Problems of the North n.a. V.P. Larionov, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (677980, Russia, Yakutsk, Oktyabr'skaya str., 1).
E-mail: a.m.ivanov@iptpn.ysn.ru.

Citation: *Ivanov A.M. Pressovanie prizmaticheskikh i vintovykh profilei iz medi M4. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2017. No. 3. P. 77–84. DOI: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-77-84](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-77-84).

Введение

Как известно, для изготовления полуфабрикатов и изделий из металлов и сплавов используются, в частности, заготовки в виде круга, пластины, листа, проволоки и пр., полученные в результате прокатки, волочения и других технологических операций. Производство изделий со сложной формой поперечного сечения осуществляется путем штамповки, токарных и фрезерных работ и т.д. При этом механические свойства металлических материалов, из которых изготовлены изделия, практически сохраняют те же значения, что и у исходной заготовки, или изменяются незначительно. Вместе с тем в определенных случаях необходимы изделия с более высокими механическими характеристиками. Для изменения структуры и физико-механических свойств металлических материалов применяются различные методы деформационной обработки. Так, в настоящее время перспективны методы интенсивной пластической деформации (ИПД) для формирования ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний в металлических материалах [1, 2 и др.].

Общие сведения о сущности процесса прессования металлов, характере напряженно-деформированного состояния, температурно-скоростном режиме, технологиях получения изделий рассмотрены в [3–6 и др.]. Для упрочнения металлов и сплавов широко применяется один из методов ИПД — равноканальное угловое прессование (РКУП). По данным электронной микроскопии [7], после 8 проходов РКУП средний размер зерен меди составляет ~200 нм, что приводит к значительному увеличению прочности при низком уровне пластичности. При этом частичное восстановление пластичности достигается соответствующей термической обработкой с сохранением высокой прочности. Для получения нанокристаллического состояния в меди в работе [8] выполнена динамическая пластическая деформация. Показано, что при относительно небольших деформациях в условиях температуры жидкого азота имеет

место интенсивное двойникование. Последующая холодная прокатка меди приводит к уменьшению количества нанодвойников и небольшому укрупнению зерен. С ростом деформации при холодной прокатке наступает насыщение в изменении размера зерна на уровне 110 нм. Снижение прочности и повышение пластичности в меди, предварительно подвергнутой динамической пластической деформации при температуре жидкого азота, вызваны холодной прокаткой.

Технологические основы производства профилей из металлов и сплавов представлены в [6]. Для изготовления режущего инструмента, например сверл, разработан метод горячего гидродинамического выдавливания [9]. В работе [10] при исследовании влияния многопроходной деформации методом винтовой экструзии (ВЭ) на распределение механических свойств в объеме заготовок из технически чистого титана установлено, что теплая ВЭ приводит к формированию в заготовках высоких прочностных свойств в сочетании с высокой пластичностью. Схемы прямой (ГЭ) и угловой (УГЭ) гидроэкструзии с финальным волочением использованы в работе [11]. При этом показано, что максимальная прочность меди на растяжение в изученном интервале температур (4,2–295 К) достигается при комбинированном применении методов ГЭ и УГЭ с заключительным волочением. Кроме того, выявлено, что в диапазоне $T = 295 \pm 77$ К субмикроструктурная медь, независимо от схемы деформационной обработки, обладает невысоким уровнем пластических свойств (однородная деформация до разрушения образца составляет ~2 %). Предел прочности при растяжении 686 МПа и относительное удлинение до разрушения 2 % [12] достигнуты в результате механических испытаний медной проволоки диаметром 0,5 мм благодаря, как и в [11], УГЭ, ГЭ и волочению.

Авторами [13] предложено комбинирование экструзии и кручения под высоким давлением. При выдавливании через секционные контейне-

ры заготовка подвергается деформации сдвига в месте пересечения контейнеров при их вращении друг относительно друга. Предложенный в работе [13] метод оценивается с помощью метода конечных элементов и экспериментально при обработке медных заготовок. Определенная проблема заключается в деформационной обработке крупнозернистых металлических заготовок с получением УМЗ-полуфабрикатов с формами и размерами, максимально приближенными к изделиям [14].

Объектами деформационной обработки и исследований выступают металлы и их сплавы. Как правило, медь используется как модельный материал для отработки схем и режимов обработки, а также как объект исследования. В результате динамической экструзии в [15] крупнозернистая (КЗ) медная заготовка была раздроблена на 4 части, а заготовка из УМЗ-меди — на 3 части. При этом УМЗ-структура в меди сформирована в результате РКУП в 16 проходов по маршруту B_c . В процессе динамической экструзии в УМЗ-меди произошла динамическая рекристаллизация, а в КЗ-меди — нет. В работе [16] приведены примеры обработки медной заготовки, в том числе экструзией по схеме «песочные часы». При циклической экструзии-осадке достигнуты размер зерен/субзерен 400 нм и предел прочности 450 МПа. В работе [17] показано, что напряжение течения в УМЗ-меди существенно зависит от температуры и скорости деформации, в отличие от температурно-нечувствительного поведения обычных ГЦК металлов. В УМЗ-меди при комнатной температуре активируются диффузионные механизмы деформации в границах зерен, которые не характерны для крупнокристаллической (КК) меди. При криогенных температурах в УМЗ- и КК-меди преобладающим механизмом деформации является кристаллографическое скольжение как в теле, так и в границах зерен. Несмотря на очевидный интерес к применению методов экструзии и винтового прессования в задачах обработки, не затронуты вопросы комбинирования этих методов с целью более эффективного упрочнения материалов и получения полуфабрикатов с отличающейся от исходной заготовки формой, в частности металлических профилей. Кроме того, представляет интерес изучение свойств и механизмов разрушения упрочненных металлических материалов.

Цель настоящей работы состояла в получении винтового профиля из технической меди марки М4 последовательной реализацией экструзии и

винтового прессования в одном устройстве при одной технологической операции, определении механических характеристик и изучении механизма разрушения образцов из упрочненной меди.

Методика исследований

Исследуемый материал — техническая медь в состоянии поставки, которая по химическому составу (в %): 99,1 Cu, 0,427 Zn, 0,132 Pb, <0,01 Sn, <0,005 P, 0,0028 Mn, 0,0054 Fe, 0,126 Ni, 0,0587 Si, <0,005 Mg, 0,0063 Cr, 0,0013 Al, 0,0077 S, <0,001 As, <0,01 Be, 0,0011 Ag, 0,0238 Co, 0,0235 Bi, <0,002 Cd, 0,0062 Zr — соответствует марке М4. Химический анализ проведен на атомно-эмиссионном спектрометре «Foundry-Master» (фирма «Worldwide Analytical Systems AG (WAS AG)», Германия).

Экструдированию и экструдированию с последующим винтовым прессованием (ЭВП) в 1 проход подвергали с помощью технологической оснастки (рис. 1) объемные медные заготовки $\varnothing 11,7 \times 60$ мм, которые были изготовлены из прутка диаметром 14 мм путем резания на токарном станке. Для осуществления того или иного вида обработки производилась замена соответствующего узла в матрице устройства. Сменная вставка со схемой комбини-

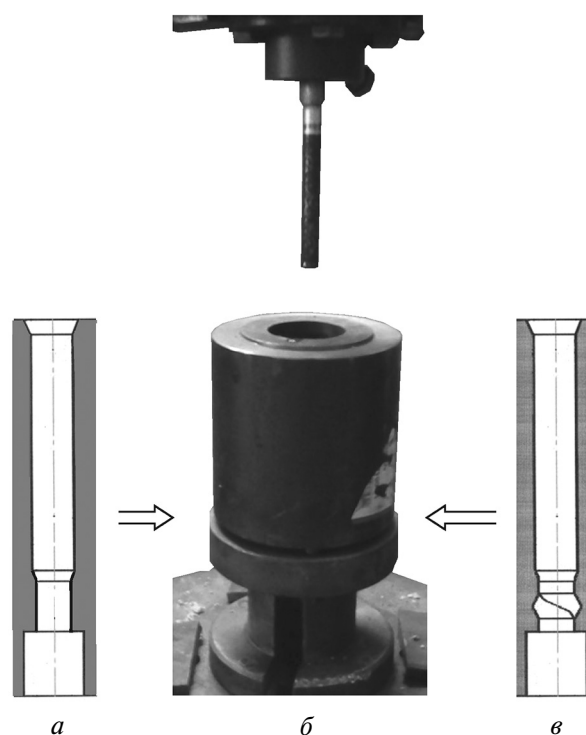


Рис. 1. Схемы экструдирования (а), ЭВП (б) объемной заготовки и устройство (в)

рования экструзии и винтового прессования была создана на основе изобретения [18].

При экструдировании объемная заготовка вставляется во входной канал $\varnothing 12$ мм, затем проходит через сужающийся участок с углом конуса 34° , а в последующем выпрессовывается в выходной канал квадратного сечения 8×8 мм. При ЭВП медная заготовка из входного канала $\varnothing 12$ мм выпрессовывается в выходной канал квадратного сечения 8×8 мм с правым винтовым вращением на участке длиной 12 мм. При этом угол конуса составляет $22^\circ 38'$, а угол наклона винтовой линии равен 10° . Поперечное сечение размером 8×8 мм вращается по правой винтовой линии с шагом 32 мм на угол 90° .

Нагружение заготовки пуансоном осуществлялось с помощью гидравлического пресса ПСУ 125 типа ЗИМ усилием 1250 кН. Для уменьшения трения поверхности заготовки об стенки канала матрицы использовалась технологическая смазка «Росойл-Ангелина» с добавками чешуйчатого графита. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Усилие при экструдировании и ЭВП медной заготовки не превышало 8–10 кН. Точность определения усилия при прессовании составляла порядка ± 980 Н. Степень деформации сдвига при экструзии равна $\Lambda = 43\%$, а суммарная степень деформации при комбинировании экструзии и винтового прессования составила 43% в центре и 78% на краю винтового поперечного сечения, поскольку при винтовом прессовании в центре сечения $\Lambda = 0\%$, а на краю $\Lambda = 35\%$ [19].

Механические испытания на одноосное растяжение образцов с рабочим размером $\varnothing 3 \times 15$ мм проводили на испытательной машине UTS-20k («Buntmetall-Handels-GmbH», Германия) при постоянной скорости нагружения $\approx 3,33 \cdot 10^{-5}$ м·с $^{-1}$. Точность регистрации усилия при механических испытаниях на одноосное растяжение составляла ± 80 Н, а определения напряжений — $\pm 1,6$ МПа. Образцы из упрочненной меди для механических испытаний изготавливали из средней части заготовок. Испытывалось по 3 образца по каждому режиму. Фрактографические исследования изломов образцов выполняли на сканирующем электронном микроскопе ТМ 3030 («Hitachi High-Technologies Corporation», Япония) в режиме вторичных электронов¹.

¹ Съемки макро- и микрофрактограмм выполнены Н.Д. Коваленко.

Результаты и их обсуждение

В результате экструдирования и ЭВП получали образцы, показанные на рис. 2. Поскольку в схеме винтовой экструзии длина калибрующего участка меньше диаметра окружности, описанной вокруг поперечного сечения канала, то в соответствии с [19] в результате обработки получаем винтовой профиль.

Данные по механическим характеристикам меди М4 представлены в таблице. Образцы для растяжения были изготовлены из средней части (по поперечному сечению) призматического стержня с квадратным сечением и винтовым профилем.

Как видно из таблицы и кривых деформирования (рис. 3) медных образцов в состоянии поставки и после упрочнения, наблюдается небольшое (на 12 %) повышение прочности меди М4 в результате экструдирования и ЭВП. Сопоставимые значения прочности экструдированной меди и меди, подвергнутой ЭВП, можно объяснить тем, что образцы были изготовлены из центральной по поперечному сечению части заготовок, в которой степень сдвиговой деформации при винтовом прессовании минимальна. Поэтому в этой части

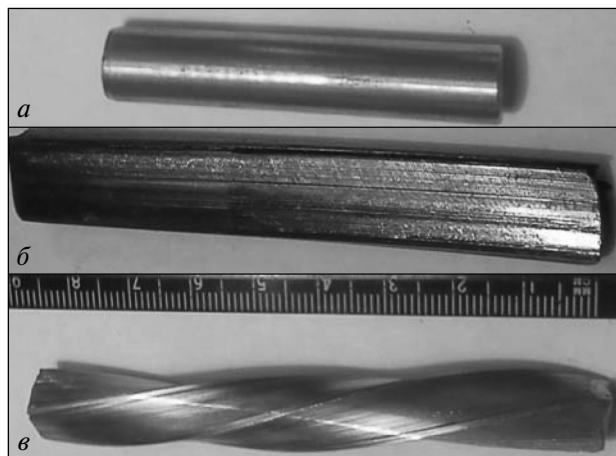


Рис. 2. Заготовки из меди М4

a — до обработки; *b* — после экструдирования; *в* — после ЭВП

Механические свойства меди М4

Режим обработки	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\delta_{\text{к}}$, %
Исходное состояние — состояние поставки	348	18,55
Экструзия (293 К, 1 проход)	390	17,78
ЭВП (293 К, 1 проход)	388	20,55
Примечание. $\delta_{\text{к}}$ — остаточное относительное удлинение образца.		

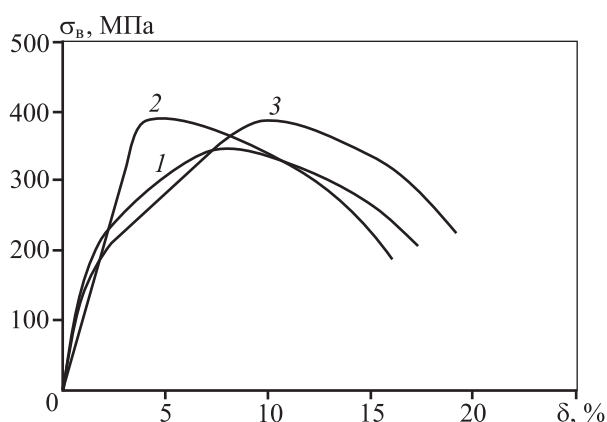


Рис. 3. Диаграммы растяжения меди М4 в различных состояниях

1 – состояние поставки; 2 – после экструдирования в 1 проход при $T = 293$ К; 3 – после ЭВП в 1 проход при $T = 293$ К

образца деформация определяется в основном экструзией. Если в случае экструзии пластичность меди остается на уровне исходного состояния, то ЭВП несколько повышает пластичность металла.

Для исследования влияния схемы деформирования при обработке заготовок на энергоемкость меди был выполнен сопоставительный анализ удельной работы пластических деформаций по кривым деформирования. Анализ энергетических затрат при деформировании показал, что для экструдированной меди удельная работа деформаций ($0,69 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$) и удельная работа пластических деформаций ($0,665 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$) практически сопоставимы со значениями этих характеристик для исходной меди ($0,677$ и $0,66 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$ соответственно). В то же время наблюдается увеличение данных показателей для меди, подвергнутой ЭВП ($0,752$ и $0,731 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$ соответственно), примерно на 10–12 % по сравнению с исходным материалом. То есть медь, обработанная посредством ЭВП в 1 проход при комнатной температуре, обладает большей энергоемкостью в связи с некоторым повышением пластичности. С увеличением количества проходов при деформационной обработке можно ожидать изменение значения разницы энергоемкости материала по сравнению с исходным состоянием.

Качественная оценка изломов образцов из технической меди М4 (рис. 4) показала следующее. Характер разрушения образцов из М4 в состоянии поставки и в упрочненном состоянии при испытании одноосным растяжением качественно одинаковый. Излом цилиндрического образца с изначально круглым поперечным сечением после разрыва приобретает треугольную форму. Макро-

рельеф разрушения образцов из меди М4 в исходном и упрочненном состояниях показывает вязкое разрушение с образованием «чашечного» излома в шейке растянутого образца (см. рис. 4, а, г, ж). Поверхность разрушения матовая, неровная. На боковой поверхности шейки образца видны следы пластической деформации. Вязкий (волоконистый) излом свидетельствует о значительной пластической деформации, предшествующей разрушению.

Разрыв образцов произошел при значительном шейкообразовании с появлением губ среза. Для изломов образцов характерно наличие центральной зоны, в которой зарождаются, развиваются, объединяются поры, а также зоны среза. Вязкое разрушение образцов в исходном и упрочненном (двумя способами) состояниях характеризуется наличием ямок в центральной волокнистой зоне, разделенных гребнями, и среза в периферийной зоне на поверхности разрушения образца.

Исходное состояние. Волокнистая зона, в которой происходит медленный рост трещины, с очагом разрушения расположена в центральной части поперечного сечения (см. рис. 4, в). В ней образование ямок происходит путем слияния микропор при разрыве перемычек между ними. Топограмма отражает макрорельеф поверхности разрушения образца (см. рис. 4, б). Выбор участков для записи микрофрактограмм производится по макрофрактограммам и топограммам. Наблюдаемые на внутренних поверхностях ямок волнистые линии/ступеньки свидетельствуют о скольжении меди по полосам скольжения, приводящем к росту ямок. Вязкое разрушение в центральной части излома характеризуется ямками нормального отрыва, разделенными гребнями с острыми краями (см. рис. 4, в). В волокнистой зоне наблюдается широкий диапазон размеров квазиравноосных ямок вязкого излома, расположение которых неравномерное. Зона среза, образовавшаяся от действия касательных напряжений, выходит на свободную поверхность образца. Площадь зоны среза на поверхности разрушения, по сравнению с остальной частью, значительно меньше. Зона среза содержит систему ямок сдвига, вытянутых в направлении сдвига. Разрыв образца на данном участке произошел срезом вдоль полос сдвига.

Для изломов образцов из упрочненной посредством экструзии и ЭВП меди М4 характерно наличие тех же зон, что и для исходного материала.

После экструзии при $T = 293$ К. Излом образца состоит из двух треугольных участков, расположен-

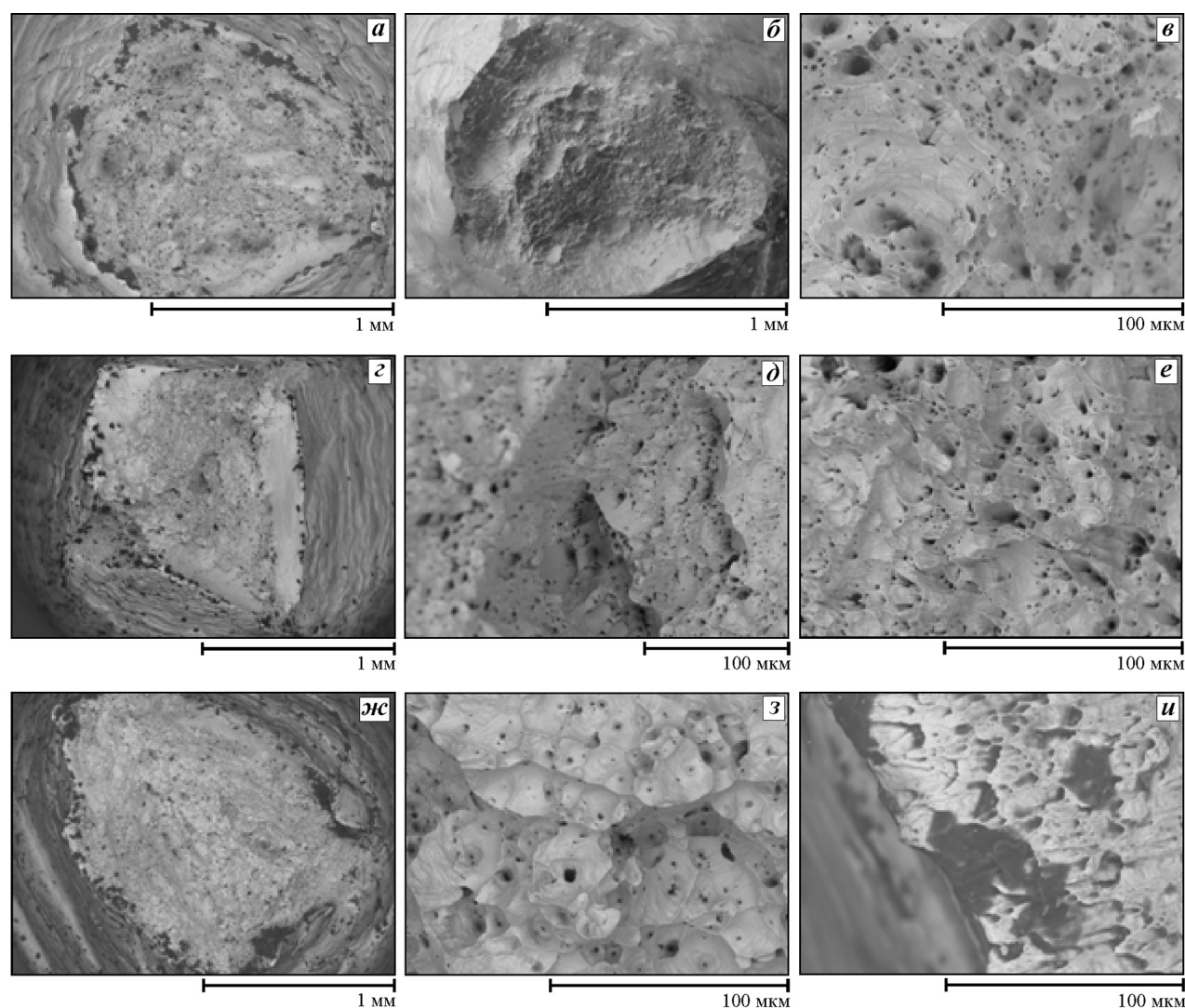


Рис. 4. Макро- и микрорельеф изломов образцов из меди М4, обработанных и испытанных при $T = 293$ К

Состояние поставки – общий вид (а), топограмма (б), центральная зона (в); после экструдирования в 1 проход – общий вид (г), центральная зона (д), периферийная зона (е); после ЭВП в 1 проход – общий вид (ж), центральная зона (з), периферийная зона (и)

ных на разных уровнях и в сумме составляющих ромбическую форму поверхности разрушения. Очаг разрушения находится в центре волокнистой зоны и выделяется в виде выступа/уступа материала в центральной области. Фокус излома меди М4 имеет треугольную форму (см. рис. 4, д). Расположение ямок, как и в случае исходного состояния, хаотичное. Размеры ямок имеют широкий диапазон.

После ЭВП при $T = 293$ К. В данном случае распределение ямок имеет более-менее системный характер. В центральной волокнистой зоне наблюдается ярусное расположение блоков ямок (см. рис. 4, з). Большое количество волнистых линий скольжения на подступах к ямкам свидетельству-

ет о том, что рост ямок произошел путем скольжения материала по многим действующим системам [20]. Ярусное расположение блоков ямок и наличие большого количества линий скольжения, возможно, свидетельствуют о большей сопротивляемости пластическим деформациям и зарождению микротрещин. В зоне боковых скосов излома образца различимы овальные ямки, вытянутые в направлении сдвига (см. рис. 4, и).

Таким образом, изломы в центральной волокнистой и периферийной частях шейки образцов меди М4 сформированы по механизму вязкого разрушения. У образцов в трех различных состояниях разрушение происходит в центральной волокнистой зоне – путем зарождения, роста и сли-

яния микропор, а в периферийной зоне — срезом вдоль полос сдвига. Наблюдаемые на стенках ямок волнистые линии указывают на скольжение материала при росте ямок. Как видно из фрактограмм изломов образцов, размеры ямок меняются в широком диапазоне, что, в свою очередь, зависит от размеров частиц, ответственных за зарождение ямок, расстояний между ними и вязкости разрушения медного образца. Относительно крупные ямки и микроямки присутствуют как в волокнистой зоне, где происходит разрыв перемычек отрывом, так и в периферийной зоне разрушения срезом.

Заключение

Установлено, что медь, обработанная посредством ЭВП в 1 проход при комнатной температуре, обладает большей энергоемкостью, чем экструдированная медь, в связи с некоторым повышением пластичности. Увеличение удельной работы деформаций и удельной работы пластических деформаций ($0,752$ и $0,731$ МДж·м⁻³ соответственно) для меди, подвергнутой ЭВП, составляет $\sim 10 \div 12$ % по сравнению с исходным материалом ($0,677$ и $0,66$ МДж·м⁻³ соответственно).

Установлен качественно схожий характер разрушения образцов из меди М4 как в исходном, так и в упрочненных состояниях. Во всех случаях наблюдался механизм вязкого разрушения. Тем не менее медь после ЭВП обладает большей энергоемкостью в связи с повышением пластичности. Излом в волокнистой зоне для образца, подвергнутого ЭВП, отличается ярусным расположением блоков ямок. Крупные ямки и микроямки во всех состояниях материала присутствуют как в волокнистой зоне, так и в периферийной зоне среза.

Работа выполнена в рамках проекта № III.28.1.1 Программы № III.28.1 фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН.

Литература

1. Valiev R.Z., Langdon T.G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement // *Progr. Mater. Sci.* 2006. Vol. 51. Iss. 7. P. 881—982.
2. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progr. Mater. Sci.* 2000. Vol. 45. Iss. 2. P. 103—189.
3. Жолобов В.В., Зверев Г.М. Прессование металлов. М.: Металлургиздат, 1959.
4. Перлин И.Л., Райтбарг Л.Х. Теория прессования металлов. М.: Металлургия, 1975.
5. Старостин Ю.С. Инновационные технологии на основе прессования: Учеб. пос. Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2007.
6. Каргин В.Р., Каргин Б.В. Основы технологических процессов ОМД: раздел прессование: Учеб. пос. Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2011.
7. Helmig R.J., Janacek M., Hadzima B., Gendelman O.V., Shapiro M., Molodova X., Springer A., Estrin Y. A Portrait of copper processed by equal channel angular pressing // *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49. No. 1. P. 31—37.
8. Zhang Y., Tao N.R., Lu K. Mechanical properties and rolling behaviors of nano-grained copper with embedded nanotwin bundles // *Acta Mater.* 2008. Vol. 56. Iss. 11. P. 2429—2440.
9. Северденко В.Н., Мурас В.С., Суходрев Э.Ш. Горячее гидродинамическое выдавливание режущего инструмента. Минск: Наука и техника, 1974.
10. Решетов А.В., Коришунов А.И., Смоляков А.А., Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Каганова И.И., Морозов А.С. Распределение механических свойств по объему титановой заготовки, обработанной методом винтовой экструзии // *Физика и техника высоких давлений*. 2011. Т. 21. No. 1. С. 111—120.
11. Григорова Т.В., Исаев Н.В., Березина А.Л., Давиденко А.А., Сенникова Л.Ф., Слива К.И., Спусканыук В.З. Влияние комбинированной деформации на низкотемпературную пластичность и прочность субмикроструктурной меди // *Физика и техника высоких давлений*. 2013. Т. 23. No. 4. С. 107—119.
12. Spuskanyuk V., Davydenko O., Berezina A., Gangalo O., Sennikova L., Tikhonovsky M., Spiridonov D. Effect of combining the equal-channel angular hydroextrusion, direct hydroextrusion and drawing on properties of copper wire // *J. Mater. Process. Technol.* 2010. Vol. 210. Iss. 13. P. 1709—1715.
13. Ivanisenko Yu., Kulagin R., Fedorov V., Mazilkin A., Scherrer T., Baretzky B., Hahn H. High pressure torsion extrusion as a new severe plastic deformation process // *Mater. Sci. Eng. A*. 2016. Vol. 664. P. 247—256.
14. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007.
15. Park K-T., Park L., Kim H.J., Kim S.B., Lee C.S. Analysis on dynamic tensile extrusion behavior of UFG OFHC Cu // *IOP conf. Ser.: Materials Science and Engineering*. 2014. Vol. 63. P. 012144. URL: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/63/1/012144>.
16. Zehetbauer M.J., Stüwe H.P., Vorhauer A., Schafner E., Khouit J. The role of hydrostatic pressure in severe plastic deformation // *Nanomaterials by severe plastic deformation*.

- tion: Proc. of the 2nd Intern. Conf. on nanomaterials by severe plastic deformation. Fundamentals — Processing — Application (Vienna, Austria, 9–13 Dec. 2002). Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2004. P. 435–446.
17. Wang Y.M., Ma E. Temperature and strain rate effects on the strength and ductility of nanostructured copper // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83. Iss. 15. P. 3165–3167.
 18. Иванов А.М., Рааб Г.И., Петрова Н.Д. Способ комбинированной интенсивной пластической деформации заготовки: Пат. 2570271 (РФ). 2015.
 19. Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Орлов Д.В., Сынков С.Г. Винтовая экструзия — процесс накопления деформации. Донецк: ТЕАН, 2003.
 20. Феллоуз Дж. Фрактография и атлас фрактограмм. М.: Металлургия, 1982.
- ## References
1. Valiev R.Z., Langdon T.G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Progr. Mater. Sci.* 2006. Vol. 51. Iss. 7. P. 881–982.
 2. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progr. Mater. Sci.* 2000. Vol. 45. Iss. 2. P. 103–189.
 3. Zholobov V.V., Zverev G.M. Pressovanie metallov [Metal pressing]. Moscow: Metallurgizdat, 1959.
 4. Perlin I.L., Raytberg L.H. Teoriya pressovaniya metallov [Theory of metal pressing]. Moscow: Metallurgiya, 1975.
 5. Starostin Yu.S. Innovatsionnye tekhnologii na osnove pressovaniya [Innovative technologies on the basis of pressing]. Samara: Izd-vo Samarskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta, 2007.
 6. Kargin V.R., Kargin B.V. Osnovy tekhnologicheskikh protsessov OMD: razdel pressovanie [Fundamentals of metal forming processes: extrusion profile]. Samara: Izd-vo Samarskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta, 2011.
 7. Helmig R.J., Janacek M., Hadzima B., Gendelman O.V., Shapiro M., Molodova X., Springer A., Estrin Y. A Portrait of copper processed by equal channel angular pressing. *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49. No. 1. P. 31–37.
 8. Zhang Y., Tao N.R., Lu K. Mechanical properties and rolling behaviors of nano-grained copper with embedded nano-twin bundles. *Acta Mater.* 2008. Vol. 56. Iss. 11. P. 2429–2440.
 9. Severdenko V.N., Muras V.S., Sukhodrev E.Sh. Goryachee gidrodinamicheskoe vydavlivanie rezhushchego instrumenta [Hot hydrodynamic extrusion cutting tool]. Minsk: Nauka i tekhnika, 1974.
 10. Rechetov A.V., Korshunov A.I., Smolyakov A.A., Beigelzimer Ya.E., Varyukhin V.N., Kaganova I.I., Morozov A.S. Raspredelenie mekhanicheskikh svoystv po ob’emu titanovoi zagotovki, obrabotannoi metodom vintovoi ekstruzii [The distribution of mechanical properties in terms of the titanium billet treated by screw extrusion]. *Fizika i tekhnika vysokikh davlenii.* 2011. Vol. 21. No. 1. P. 111–120.
 11. Grigorova T.V., Isaev N.V., Berezina A.L., Davidenko A.A., Sennikova L.F., Sliva K.I., Spuskanyuk V.Z. Vliyanie kombinirovannoi deformatsii na nizkoterperaturnuyu plastichnost’ i prochnost’ submikrokristallicheskoj medi [Influence of combined deformation in the low-temperature ductility and strength submicrocrystalline copper]. *Fizika i tekhnika vysokikh davlenii.* 2013. Vol. 23. No. 4. P. 107–119.
 12. Spuskanyuk V., Davydenko O., Berezina A., Gangalo O., Sennikova L., Tikhonovsky M., Spiridonov D. Effect of combining the equal-channel angular hydroextrusion, direct hydroextrusion and drawing on properties of copper wire. *J. Mater. Process. Technol.* 2010. Vol. 210. Iss. 13. P. 1709–1715.
 13. Ivanisenko Yu., Kulagin R., Fedorov V., Mazilkin A., Scherer T., Baretzky B., Hahn H. High pressure torsion extrusion as a new severe plastic deformation process. *Mater. Sci. Eng. A.* 2016. Vol. 664. P. 247–256.
 14. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. Ob’yemnye nanostrukturnye metallicheskie materialy: poluchenie, struktura i svoystva [Volume nanostructural metal materials: receiving, structure and properties]. Moscow: Akademkniga, 2007.
 15. Park K-T., Park L., Kim H.J., Kim S.B., Lee C.S. Analysis on dynamic tensile extrusion behavior of UFG OFHC Cu. In: *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering.* 2014. Vol. 63. P. 012144. URL: <http://iopscience.iop.org/1757-899X/63/1/012144>.
 16. Zehetbauer M.J., Stüwe H.P., Vorhauer A., Schafner E., Kohout J. The role of hydrostatic pressure in severe plastic deformation. In: *Nanomaterials by severe plastic deformation*: Proc. of the 2nd Intern. Conf. on nanomaterials by severe plastic deformation. Fundamentals — Processing — Application (Vienna, Austria, 9–13 Dec. 2002). Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2004. P. 435–446.
 17. Wang Y.M., Ma E. Temperature and strain rate effects on the strength and ductility of nanostructured copper. *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83. Iss. 15. P. 3165–3167.
 18. Ivanov A.M., Raab G.I., Petrova N.D. Sposob kombinirovannoi intensivnoi plasticheskoi deformatsii zagotovki [A method of combination severe plastic deformation billet]: Pat. 2570271 (RF). 2015.
 19. Beigelzimer Ya.E., Varyukhin V.N., Orlov D.V., Synkov S.G. Vintovaya ekstruziya — protsess nakopleniya deformatsii [Screw extrusion — deformation accumulation process]. Donetsk: TEAN, 2003.
 20. Fellows J. Fraktografiya i atlas fraktogramm [A fractography and the atlas of fraktograms]. Moscow: Metallurgiya, 1982.