

Подписные индексы:

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

38610 — по Объединенному каталогу "Пресса России"

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ
МЕТАЛЛУРГИЯ **1**
2019
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Известия вузов. Цветная металлургия. 2019. № 1

ISSN 0021-3438



97 700 21 3430 04

Universities' Proceedings
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

No. 1. 2019

Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

1 • 2019

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@misis.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. 10,25

Подписано в печать 15.02.2019 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», 2019 г.

Учредители

ФГАОУ ВО «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

Анаьев 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., ИФПМ 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, Черногоровка, 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

Abhilash — Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

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

Xanthopoulou 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

1 • 2019

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 10,25

Signed print 15.02.2019

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», 2019

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

Abhilash — Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India

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., Acad. of RAS, 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Обогащение руд цветных металлов

- 4 Лавриненко А.А., Макаров Д.В., Саркисова Л.М., Глухова Н.И., Шрадер Э.А., Кузнецова И.Н.**
Влияние содержащих диизобутилдитиофосфинат собирателей на флотацию сульфидов и металлов платиновой группы из медно-никелевых руд

Металлургия цветных металлов

- 16 Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Гуляева Р.И.**
Фазовый состав и термические свойства окисленной никелевой руды Сахаринского месторождения
- 25 Куленова Н.А., Ахметвалиева З.М., Мамяченков С.В., Анисимова О.С.**
Утилизация промышленных стоков титаномагниевого производства
- 34 Комелин И.М., Лысенко А.П., Кондратьева Д.С.**
Коррозия углеродистой стали и чугуна в газовой фазе над солевыми расплавами, применяемыми в магниевой промышленности
- 50 Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К.**
Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом

Обработка металлов давлением

- 59 Логинов Ю.Н., Волков А.Ю., Каменецкий Б.И.**
Анализ схемы неравноканального углового выдавливания применительно к получению листового магния в холодном состоянии

Металловедение и термическая обработка

- 67 Шарипова А.Ф., Псахье С.Г., Готман И., Лернер М.И., Ложкомоев А.С., Гутманас Э.Ю.**
Холодное спекание нанокompозитов Fe–Ag и Fe–Cu консолидацией в поле высоких давлений

Энерго- и ресурсосбережение

- 75 Абоносимов О.А., Лазарев С.И., Котенев С.И., Селиванов И.В., Полянский К.К.**
Эффективность электрохимической мембранной очистки технологических растворов от сульфата меди и тринатрийфосфата

Хроника

- 82** Памяти Учителя, профессора Владимира Кимовича Портного

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Lavrinenko A.A., Makarov D.V., Sarkisova L.M., Glukhova N.I., Shradet E.A., Kuznetsova I.N.**
The influence of collectors containing diisobutyldithiophosphinate on the flotation of sulfides and platinum-group metals of copper-nickel ores

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 16 Selivanov E.N., Sergeeva S.V., Gulyaeva R.I.**
Phase composition and thermal properties of the Sakharinskoe deposit oxidized nickel ore
- 25 Kulenova N.A., Akhmetvalieva Z.M., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S.**
Disposal of titanium-magnesium production industrial effluents
- 34 Komelin I.M., Lysenko A.P., Kondrat'eva D.S.**
Corrosion of carbon steel and cast iron in gas phase above salt melts used in magnesium industry
- 50 Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.Sh., Kabutov K.**
Temperature dependence of specific heat and thermodynamic functions of Al + 4,5 % Fe alloys doped with tin

Pressure Treatment of Metals

- 59 Loginov Yu.N., Volkov A.Yu., Kamenetsky B.I.**
Analysis of non-equal-channel angular pressing scheme applied for obtaining magnesium sheet in cold state

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 67 Sharipova A.F., Psakhie S.G., Gotman I., Lerner M.I., Lozhkomoiev A.S., Gutmanas E.Y.**
Cold sintering of Fe–Ag and Fe–Cu by consolidation in high pressure gradient

Energy Saving and Resource Saving

- 75 Abonosimov O.A., Lazarev S.I., Kotenev S.I., Selivanov I.V., Polyanskiy K.K.**
Efficiency of electrochemical membrane cleaning of process solutions from copper sulphate and trisodium phosphate

Chronicle

- 82** In memory of Teacher, professor Vladimir Kimovich Portnoy

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАЩИХ ДИИЗОБУТИЛДИТИОФОСФИНАТ СОБИРАТЕЛЕЙ НА ФЛОТАЦИЮ СУЛЬФИДОВ И МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

© 2019 г. А.А. Лавриненко, Д.В. Макаров, Л.М. Саркисова, Н.И. Глухова,
Э.А. Шрадер, И.Н. Кузнецова

Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. Н.В. Мельникова РАН (ИПКОН РАН), г. Москва
Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, г. Апатиты

Статья поступила в редакцию 22.05.18 г., доработана 03.07.18 г., подписана в печать 09.07.18 г.

Приведены результаты исследований взаимодействия содержащих диизобутилдитиофосфинат (ДИФ) собирателей – Aerophine 3418A, Aerophine 3416, Aerophine 3406 – и бутилового ксантогената с пирротином, пентландитом, платиновой чернью и куперитом путем измерения электродного потенциала и определения форм адсорбции ДИФ методом экстракционной спектрофотометрии. Показано, что бутиловый ксантогенат в большей степени снижает электродный потенциал по сравнению с ДИФ-содержащими собирателями. Величина сдвига электродного потенциала в присутствии собирателей уменьшается в ряду: платиновая чернь – пентландит – пирротин. При взаимодействии пентландита и пирротина как с бутиловым ксантогенатом, так и с ДИФ выявлено преимущественное образование на поверхности молекулярной формы – дисульфида – и на порядок меньшее количество соединений собирателей с металлом. В составе сорбционного слоя на куперите после взаимодействия с бутиловым ксантогенатом определено наличие только дисульфида, а в случае ДИФ – и дисульфида, и комплексного соединения Pt с ДИФ. Установлена большая собирательная и гидрофобизирующая способность ДИФ-содержащих собирателей, по сравнению с бутиловым ксантогенатом, к пирротину и пентландиту. Максимальный гидрофобизирующий эффект достигается при использовании композиции бутилового ксантогената и ДИФ-содержащих собирателей с соотношением от 1:1 до 1:3. Показана эффективность применения композиций Aerophine 3416 и бутилового ксантогената при коллективной флотации платиноидно-медно-никелевых руд.

Ключевые слова: медно-никелевая руда, пирротин, пентландит, куперит, платиновая чернь, МПГ, бутиловый ксантогенат, диизобутилдитиофосфинат натрия, флотация, электродный потенциал, гидрофобность поверхности, адсорбция.

Лавриненко А.А. – докт. техн. наук, зав. лабораторией комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья (КПНМС) ИПКОН РАН (111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4). E-mail: lavrin_a@mail.ru.

Макаров Д.В. – докт. техн. наук, директор Института проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, мкр. Академгородок, 14а). E-mail: makarov@inep.ksc.ru.

Саркисова Л.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории КПНМС, ИПКОН РАН. E-mail: lida_sar@mail.ru.

Глухова Н.И. – инженер по продажам ООО «Карьер-Сервис» (115088, г. Москва, 1-я Дубровская ул., 13а). E-mail: natasha_gluhova@list.ru.

Шрадер Э.А. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории КПНМС, ИПКОН РАН. E-mail: leonora_shrader@mail.ru.

Кузнецова И.Н. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории КПНМС, ИПКОН РАН. E-mail: ren-kuznetsova@mail.ru.

Для цитирования: Лавриненко А.А., Макаров Д.В., Саркисова Л.М., Глухова Н.И., Шрадер Э.А., Кузнецова И.Н. Влияние содержащих диизобутилдитиофосфинат собирателей на флотацию сульфидов и металлов платиновой группы из медно-никелевых руд. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 1. С. 4–15.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-4-15.

Lavrinenko A.A., Makarov D.V., Sarkisova L.M., Glukhova N.I., Shrader E.A., Kuznetsova I.N.

The influence of collectors containing diisobutyldithiophosphinate on the flotation of sulfides and platinum-group metals of copper-nickel ores

The paper provides the results of studies into the interaction between Aerophine 3418A, Aerophine 3416, Aerophine 3406 collectors containing diisobutyldithiophosphinate (DIP) and butyl xanthate with pyrrhotite, pentlandite, platinum black and cooperite by measuring the electrode potential and determination of DIP adsorption forms using extractive spectrophotometry. It was shown that butyl xanthate reduces the electrode potential to a greater extent compared to DIP-containing collectors. The value of electrode

potential shift in the presence of collectors decreases in the series: platinum black – pentlandite – pyrrhotite. Pentlandite and pyrrhotite interaction with butyl xanthate and DIP mainly results in the molecular form - disulfide - formed on the surface with the order of magnitude less compounds of collectors with metal. After interaction with butyl xanthate, the sorption layer on cooperite contained disulfide only, and both disulfide and the complex compound of Pt with DIP in case of DIP. It was demonstrated that DIP-containing collectors have a greater collecting and hydrophobic ability than butyl xanthate to pentlandite and pyrrhotite. The maximum hydrophobic effect is achieved using a composition of butyl xanthate and DIP-containing collectors with a ratio of 1:1 to 1:3. The effectiveness of Aerophine 3416 and butyl xanthate compositions in bulk flotation of platinum-copper-nickel ores is shown.

Keywords: copper-nickel ore, pyrrhotite, pentlandite, cooperite, platinum black, PGM, butyl xanthate, diisobutyldithiophosphate, flotation, electrode potential, surface hydrophobicity, adsorption.

Lavrinenko A.A. – Dr. Sci. (Tech.), head of Laboratory of Comprehensive of Unconventional Minerals, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources n.a. acad. N.V. Melnikov of the Russian Academy of Sciences (IPKON RAS) (111020, Russia, Moscow, Kryukovsky impasse, 4). E-mail: lavrin_a@mail.ru.

Makarov D.V. – Dr. Sci. (Tech.), head of the Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, residential district Campus, 14a). E-mail: makarov@inep.ksc.ru.

Sarkisova L.M. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Laboratory of Comprehensive of Unconventional Minerals, IPKON RAS. E-mail: lida_sar@mail.ru.

Glukhova N.I. – sales engineer of LLC «Quarry-Service» (115088, Russia, Moscow, 1st Dubrovskaya str., 13a). E-mail: natasha_gluhova@list.ru.

Shrader E.A. – Cand. Sci. (Tech.), leading researcher of Laboratory of Comprehensive of Unconventional Minerals, IPKON RAS. E-mail: leonora_shrader@mail.ru.

Kuznetsova I.N. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Laboratory of Comprehensive of Unconventional Minerals, IPKON RAS. E-mail: iren-kuznetsova@mail.ru.

Citation: *Lavrinenko A.A., Makarov D.V., Sarkisova L.M., Glukhova N.I., Shrader E.A., Kuznetsova I.N.* The influence of collectors containing diisobutyldithiophosphate on the flotation of sulfides and platinum-group metals of copper-nickel ores. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2019. No. 1. P. 4–15 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-4-15.

Введение

Содержащие платиноиды сульфидные медно-никелевые руды рассматриваются как важнейший источник производства платиноидов в России и один из основных в мире, в котором сосредоточено 23,4 % мирового запаса платиноидов [1].

При обогащении сульфидных медно-никелевых руд платиновые металлы извлекаются как попутные компоненты в медный, никелевый, медно-никелевый и пирротинный концентраты. Однако при этом имеют место большие потери металлов платиновой группы (МПГ) с собственными минералами, что обусловлено их тонкой вкрапленностью и малой эффективностью применяемых собирателей (ксантогенатов и дитиофосфатов), которые извлекают в концентрат МПГ, связанные в основном с сульфидами.

Причины плохой флотированности свободных форм платиноидов мало изучены, но главными считаются тонкая вкрапленность свободных форм МПГ, недостаточно сильное взаимодействие с ксантогенатом и отрицательное влияние используемого в качестве активатора медного купороса и продуктов окисления сульфидов [2, 3].

Несмотря на большую экономическую ценность МПГ, в настоящее время во всем мире выполнено небольшое количество исследований по флотации минеральных форм МПГ и их взаимодействию с флотационными реагентами.

Исследования в области флотации МПГ сфокусированы в основном на флотации сульфидов, с которыми они ассоциированы, и в большинстве случаев проводятся на руде, что обусловлено трудностями выделения МПГ из руды из-за низкого содержания и тонкой вкрапленности. Взаимодействие МПГ с собирателями изучалось преимущественно на синтезированных минералах платины и палладия [3, 4–6], а также на сульфидах с искусственно нанесенной платиной [7, 8].

Работы в основном посвящены изучению взаимодействия МПГ с ксантогенатами. На синтезированном сперрилите и арсениде палладия показано, что они могут извлекаться одним ксантогенатом — это приписывается образованию как диксантогенида, так и ковалентной связи с поверхностью [3]. Образование диксантогенида на поверхности синтезированного сперрилита под-

тверждено результатами рамановской спектроскопии [4].

Экстракционно-спектрофотометрическим методом обнаружено, что ксантогенат адсорбируется на природном сперрилите в виде дисульфида, а аэрофлот — в виде ионов и дисульфида [9].

С целью повышения эффективности флотационного извлечения благородных металлов из медно-никелевых руд в ИПКОН РАН предложено использовать при флотации медно-никелевых руд Норильска в качестве дополнительного собирателя, селективного к платиноидам, диизобутилдитиофосфинат натрия (ДИФ) [10], который взаимодействует с ионами платины с достаточной для флотации скоростью в разбавленных водных растворах без нагревания [7]. С помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа зафиксирована сорбция ДИФ на поверхности металлической платины, искусственно нанесенной на зерна галенита, а идентичность образующегося соединения синтезированному комплексному соединению $Pt[(\text{изо-}C_4H_9)_2PS_2]_2$ подтверждена с помощью тонкослойной хроматографии [7].

Известно, что диарил- и диалкилдитиофосфинаты образуют более прочные комплексные соединения не только с металлами платиновой группы, но и с Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Ag и Au [11, 12], которые могут входить в состав минералов, являющихся носителями МПГ, а также проявляют более высокую флотационную активность к пириту, галениту и антимониту по сравнению с дитиофосфорными кислотами [13].

В практике обогащения ДИФ, известный как реагент Aerophine 3418 А, применяется при флотации полиметаллических и медно-цинковых руд [14].

Взаимодействие ДИФ с основными сульфидными минералами медно-никелевых руд в наиболее полной мере изучено только относительно халькопирита. Показано, что ДИФ обладает сильным гидрофобизирующим действием по отношению к данному минералу [15] и адсорбируется на поверхности в виде дисульфида и соединения с медью [16]. Предложен механизм совместной адсорбции изопропилового ксантогената и реагента Aerophine 3418 компании «Сутес» (США) на халькопирите [17].

Однако влияние ДИФ на флотацию основных носителей МПГ и никеля в медно-никелевых рудах — пирротина и пентландита — мало изучено. Имеются данные, свидетельствующие, что ДИФ обладает по отношению к пирротину более слабой собирательной способностью по сравнению с бу-

тиловым ксантогенатом и не препятствует закреплению бутилового ксантогената на пирротине в боратном буфере при $pH = 9,18$ [18]. При изучении адсорбции реагента Aerophine 3418А и бутилового ксантогената на пирротине [19] в среде гидроксида натрия ($pH = 9,0$) показано, что величина относительной адсорбции ДИФ выше по сравнению с бутиловым ксантогенатом, а кинетика адсорбции ниже.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия ДИФ-содержащих собирателей с основными сульфидными минералами медно-никелевых руд и влияния их добавок при коллективной флотации МПГ и сульфидов из руды бутиловым ксантогенатом.

Объекты и методы исследования

В исследованиях использовались бутиловый ксантогенат и собиратели компании «Сутес»: Aerophine 3418А (более 95 % ДИФ) и реагенты, в состав которых кроме ДИФ входят диизобутилмоноотиофосфинат и диизобутилдитиофосфат — Aerophine 3416 и Aerophine 3406.

Изучение действия ДИФ-содержащих собирателей и бутилового ксантогената при флотации проводилось на образце природного пирротина и синтезированных образцах пирротина, пентландита и куперита, а также на пробах медно-никелевых руд. Образцы пирротина, пентландита и куперита были синтезированы методом Куллерауда в запаянной кварцевой ампуле¹ [20].

Состав образцов минералов изучали с помощью РФА на рентгеновском дифрактометре XRD 7000 фирмы «Shimadzu» (Япония). Обработку полученной дифрактограммы осуществляли при помощи программы из пакета ПО дифрактометра. Диагностика проводилась по базе данных PDF-2 (2004).

Содержание платины и палладия в исходной пробе и продуктах флотации определяли методом пробирной плавки с последующей атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой, прочих компонентов — атомно-эмиссионным анализом после окислительного разложения.

Собирательную способность реагентов оценивали на природном образце пирротина и синте-

¹ Синтез проводился Е.А. Красавцевой в Институте проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН (г. Апатиты).

зированном образце пентландита. Флотационные опыты проводили после измельчения образцов в агатовой ступке до -71 мкм во флотационной машинке с объемом камеры 15 см^3 в известковой воде с $\text{pH} = 8,5$ на навесках в 1 г .

Электродный потенциал измерялся на минеральных электродах, изготовленных из природных образцов пирротина и пентландита, и на платиновой черни в дистиллированной воде на рН-метре в присутствии вспомогательного хлорсеребряного электрода (х.с.э.).

Для идентификации форм адсорбции реагентов применялся экстракционно-спектрофотометрический метод [21]. УФ-спектры смывов растворителями с поверхности минералов после взаимодействия с реагентами регистрировались на спектрофотометре «Specord 250 plus» фирмы «Analytik Jena AG» (Германия).

Определение гидрофобизирующей способности собирателей проводили путем измерения на торсионных весах силы отрыва пузырька воздуха от поверхности платиновой черни и шлифов, изготовленных из природных образцов пирротина и пентландита [22].

Состав минералов устанавливали с помощью локального рентгеноспектрального анализа. Микрондовые исследования минералов в аншлифах — брикетах — выполнялись на инструментальном автоматическом комплексе MLA 650 (FEI Company, США), включающем сканирующий электронный микроскоп «FEI Quanta 650 SEM», оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа с двумя детекторами¹.

Исследования по флотации медно-никелевой руды проводились после мокрого измельчения руды в лабораторной шаровой мельнице на лабораторной флотационной машине ФМ2М в камере объемом 150 см^3 на пробах пульпы с содержанием твердой фазы 50 г .

Результаты исследования и их обсуждение

Измерениями электродного потенциала в дистиллированной воде установлено, что бутиловый ксантогенат в большей степени сдвигает электродный потенциал пирротина, пентландита и плати-

новой черни в сторону отрицательных значений по сравнению с ДИФ-содержащими собирателями, что свидетельствует о большей его адсорбции на поверхности. Поскольку значения электродных потенциалов в присутствии каждого из исследуемых ДИФ-содержащих собирателей отличались незначительно, на рис. 1 приведены только данные относительно Aerophine 3418 А. Величина сдвига электродного потенциала в зависимости от концентрации бутилового ксантогената и Aerophine 3418 А снижается в ряду: платиновая чернь — пентландит — пирротин (рис. 1).

Состав адсорбционных слоев на поверхности чистых минералов после взаимодействия с собирателями определяли экстракционно-спектрофотометрическим методом. Органический растворитель для смыва поверхностных соединений подбирали эмпирически с учетом литературных данных.

Для смыва адсорбционных слоев с пирротина применялся гексан. Для разделения и количественного определения молекулярной формы — дисульфида — и ионной формы проводилась рекстрация гексанового смыва с поверхности раствором аммиака, в который переходят соли желе-

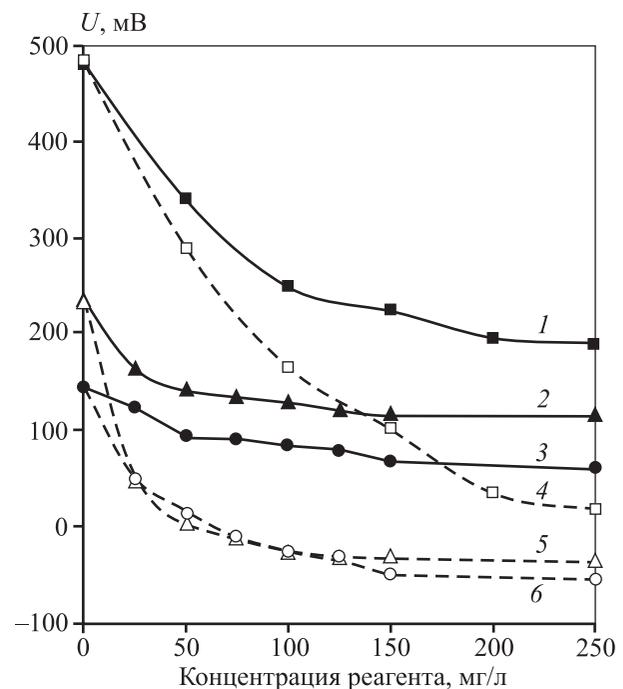


Рис. 1. Электродный потенциал (относительно х.с.э.) платиновой черни (1, 4), пентландита (2, 5) и пирротина (3, 6) в зависимости от концентрации реагента Aerophine 3418А (1–3) и бутилового ксантогената (4–6) в дистиллированной воде

¹ Исследования проводились в НИТУ «МИСиС» (г. Москва) под руководством А.Р. Макавецкаса.

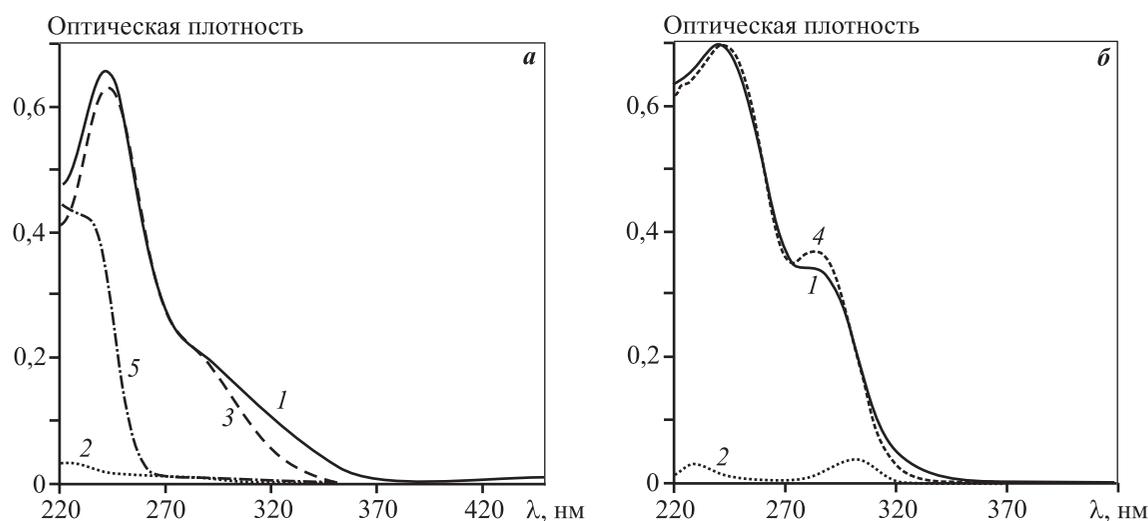


Рис. 2. УФ-спектры: гексанового смыва с поверхности пирротина (1) при взаимодействии с Aerophine 3418A (а) и с бутиловым ксантогенатом (б) после реэкстракции аммиаком; аммиачного реэкстракта гексанового смыва с поверхности (2); раствора ДСДИФ в гексане (20 мг/л) (3); раствора X_2 в гексане (10 мг/л) (4); Aerophine 3418A в растворе аммиака (5)

за, а дисульфид при этом остается в органической фазе [21]. Полученные спектры представлены на рис. 2. Исходная концентрация реагентов-собираателей составляла $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Количественное определение концентрации молекулярной формы собирателя в гексановом смыве пирротина после реэкстракции аммиаком и анионов собирателей в аммиачном реэкстракте по закону Бугера [23] показало, что в гексановом смыве с поверхности пирротина после взаимодействия как с реагентом Aerophine 3418 A, так и с бутиловым ксантогенатом присутствуют преимущественно дисульфид реагента и на порядок меньшее количество анионной формы. Расчет проводился по оптическим плотностям характеристических полос поглощения диксантогенида (X_2) — 240 нм и дисульфида ДИФ (ДСДИФ) — 238 нм в гексановом смыве, ДИФ (228 нм) и бутилового ксантогената (301 нм) в аммиачных растворах.

Методом ИК-Фурье спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) подтверждено наличие химического взаимодействия ДИФ с поверхностью природного образца пирротина (состава, %: Fe — 54,1, S — 45, Ni — 0,08, Cu — 0,01, Pb — 0,02, Si — 0,09) с образованием связей иона железа (III) с серой реагента и дисульфида [24].

Для смыва поверхностных соединений с синтезированного пентландита после взаимодействия с собирателями использовался малополярный

растворитель — толуол [21, 25]. Исходная концентрация ДИФ и бутилового ксантогената составляла $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Спектры смывов представлены на рис. 3.

Расчет концентраций поверхностных соединений в смыве с поверхности пентландита проводился по методу Фирордта для двухкомпонентной смеси [23]. Для расчета концентраций образующихся на поверхности соединений в смыве толуола были выбраны аналитические длины волн поглощения — 332 нм (максимум поглощения $Ni(ДИФ)_2$) и 300 нм — для дисульфида ДИФ, так как максимум поглощения находится за пределами пропускания толуола. В случае бутилового ксантогената аналитические длины волн соответствовали максимумам поглощения соединений $Ni(Kx)_2$ — 317 нм и диксантогенида — 286 нм. Коэффициенты молярного поглощения по спектрам поглощения в толуоле определялись по растворам синтезированных с применением известных методик соединений, которые, согласно литературным данным, могут образовываться на поверхности пентландита: дисульфиды реагентов и соединения Ni^{2+} [11, 21, 25].

Расчеты показали преимущественное образование на пентландите дисульфидов исследуемых реагентов и на порядок меньшее количество их соединений с никелем. В смыве толуолом с поверхности пентландита после взаимодействия с бутиловым ксантогенатом выявлены более высокие

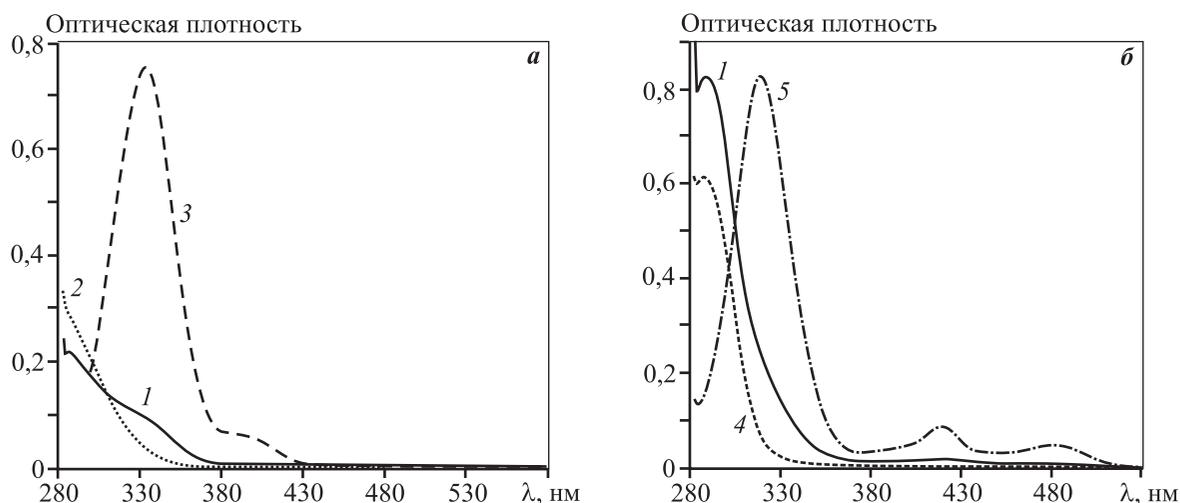


Рис. 3. УФ-спектры: смыва толуолом с поверхности пентландита (1) после взаимодействия с Aerophine 3418 А (а) и с бутиловым ксантогенатом (б); раствора ДСДИФ в толуоле (30 мг/л) (2); раствора Ni (ДИФ)₂ в толуоле (30 мг/л) (3); раствора Ni X₂ (20 мг/л) в толуоле (4); раствора Ni (Кх)₂ (20 мг/л) в толуоле (5)

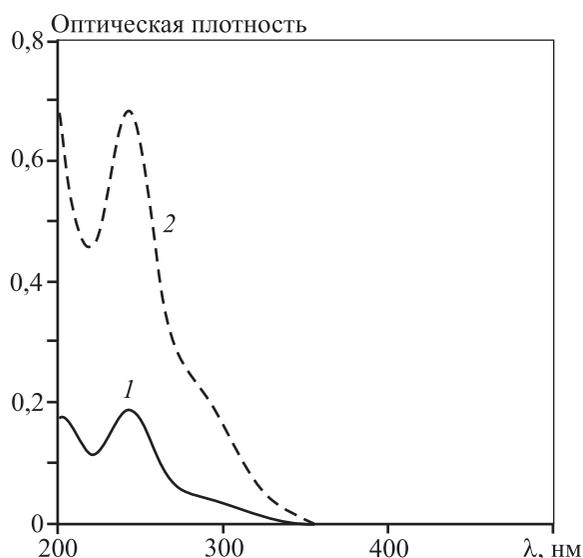


Рис. 4. УФ-спектры гексанового смыва с поверхности куперита после взаимодействия с растворами Aerophine 3418А ($0,5 \cdot 10^{-3}$ М) (1), дисульфида ДИФ в гексане (2)

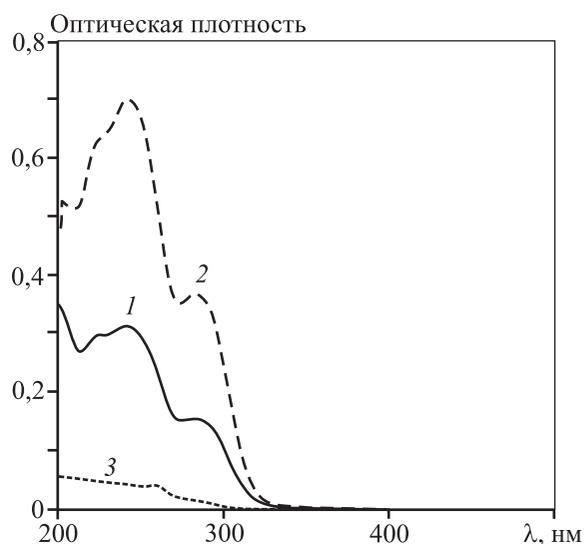


Рис. 5. УФ-спектры гексанового смыва с поверхности куперита после взаимодействия с растворами бутилового ксантогената ($0,5 \cdot 10^{-3}$ М) (1), диксантогенида в гексане (2), аммиачного реэкстракта из гексанового смыва с поверхности (3)

концентрации поверхностных соединений, чем в случае с Aerophine 3418А.

Для смыва поверхностных соединений с куперита после взаимодействия с бутиловым ксантогенатом и Aerophine 3418А использовался гексан для определения наличия молекулярной формы адсорбции — дисульфида (рис. 4, 5) и дихлорметан — для определения наличия комплексной соли с платиной (рис. 6).

Характеристические полосы поглощения в гексане для дисульфида ксантогената расположены в области 240 и 286 нм, для дисульфида ДИФ — 238 нм и плечо при 290 нм. Комплексная соль ДИФ с платиной в дихлорметане имеет максимум поглощения при 425 нм [12, 7].

Для определения наличия ионной формы сорбции ксантогената на куперите проводилась реэкстракция аммиаком из гексанового смыва с поверх-

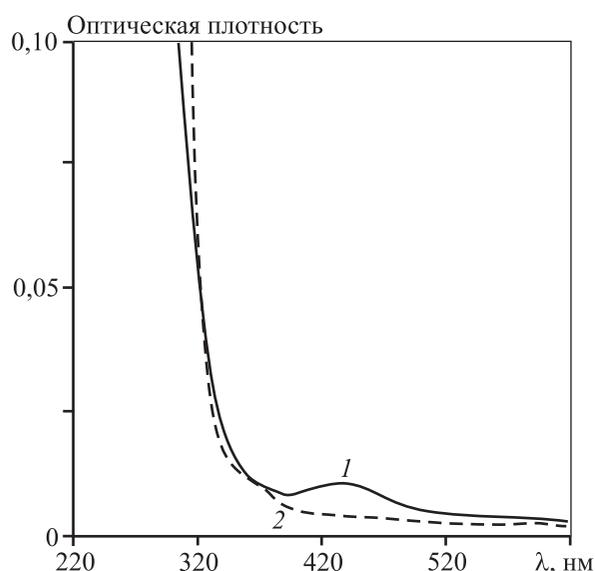


Рис. 6. УФ-спектр смыва дихлорметаном с поверхности куперита после обработки 0,1 %-ным раствором Aerophine 3418A (1) и бутиловым ксантогенатом (2) в присутствии гипосульфита натрия (120 мг/л)

ности. В аммиачном реэкстракте не обнаружено присутствие иона Kx^- .

Таким образом, спектрофотометрический анализ смывов растворителями с поверхности образцов пирротина и пентландита после взаимодействия с бутиловым ксантогенатом и Aerophine 3418A показал наличие в них преимущественно дисульфидов и на порядок меньшее количество соединений собирателей с металлом на поверхности.

В случае куперита в смывах обработанной бутиловым ксантогенатом поверхности обнаружен только дисульфид, а после взаимодействия с Aerophine 3418A кроме дисульфида ДИФ — комплексная соль Pt с ДИФ.

Исследованиями по флотации чистых минералов выявлена более высокая собирательная способность ДИФ-содержащих реагентов по отношению к пирротину и пентландиту (рис. 7) по сравнению с бутиловым ксантогенатом. При этом пентландит хорошо извлекается при меньших расходах собирателей, чем пирротин.

Как показало измерение силы отрыва, ДИФ-содержащие собиратели сильнее гидрофобизируют поверхность пентландита, пирротина и платиновой черни. Наибольшая гидрофобизация поверхности достигалась с использованием смеси бутилового ксантогената с ДИФ-содержащими реагентами в соотношении от 1 : 1 до 1 : 3 (рис. 8)

Определение поверхностного натяжения растворов ДИФ-содержащих собирателей по методу пластинки Вильгельми показало наличие у них поверхностной активности, которая убывает в ряду: Aerophine 3406 — Aerophine 3416 — Aerophine 3418A, причем поверхностная активность растворов Aerophine 3406 близка к метилизобутилкарбинолу (МИБК) [24].

Лучшая собирательная способность ДИФ-содержащих реагентов по сравнению с бутиловым ксантогенатом по отношению к сульфидным минералам медно-никелевых руд обусловлена более

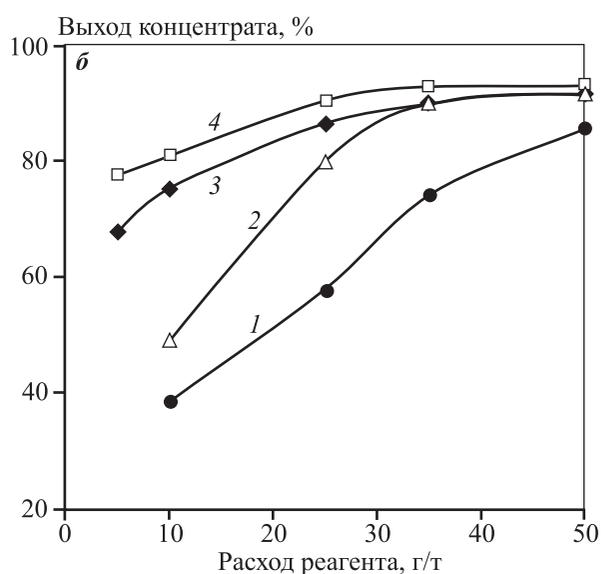
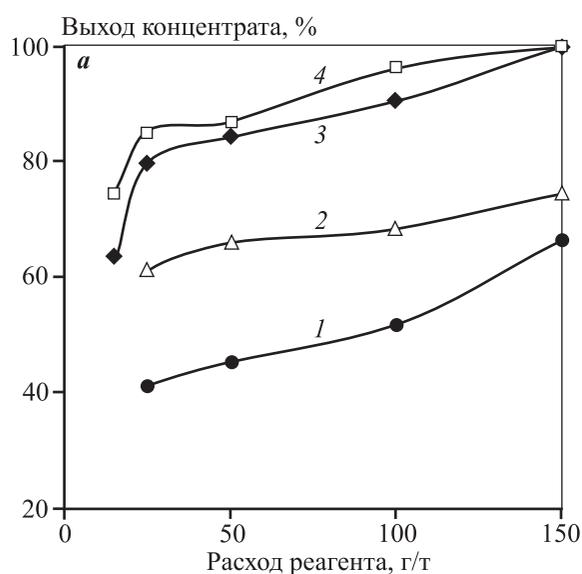


Рис. 7. Флотация пирротина (а) и пентландита (б) бутиловым ксантогенатом (1), Aerophine 3418A (2), Aerophine 3406 (3), Aerophine 3416 (4)

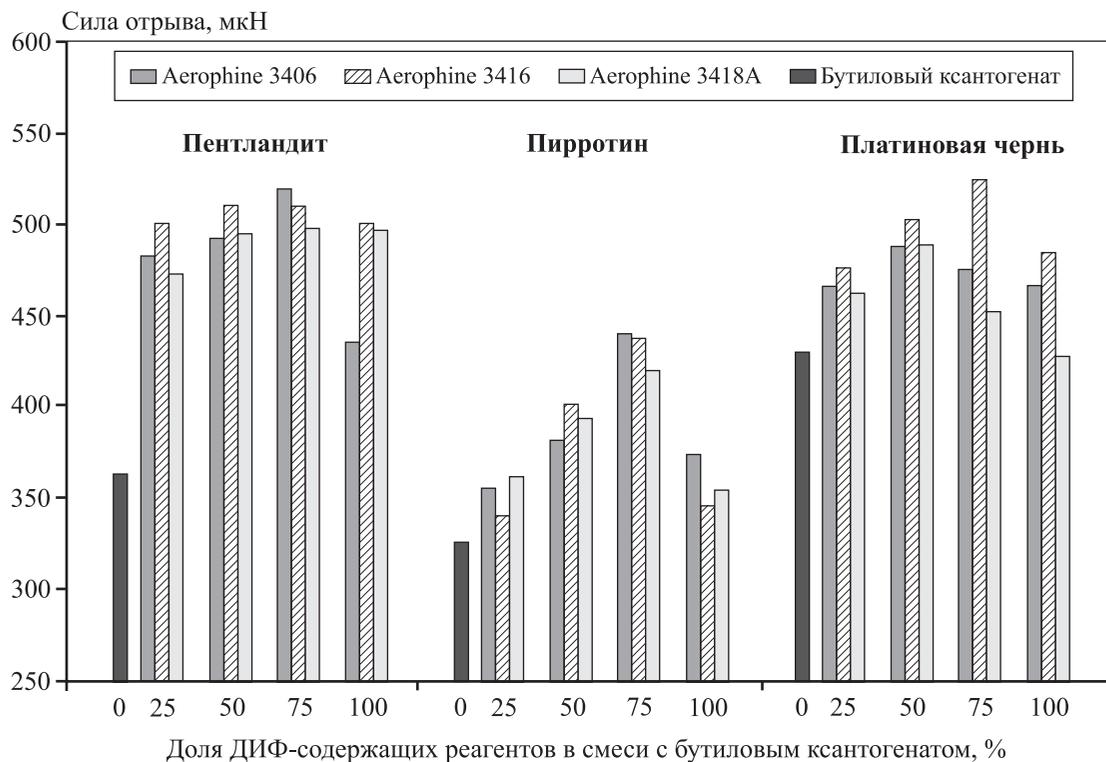


Рис. 8. Сила отрыва пузырька воздуха от поверхности твердой фазы в присутствии реагентов в нейтральной среде

сильным гидрофобизирующим действием и способностью к пенообразованию.

Исследования по флотации руды проводились на двух пробах медно-никелевых руд Мончегорского рудного поля.

Первая проба представлена рудой одного из рудопроявлений Мончеплутона и содержала, %: до 2 Ni; 0,3 Cu; 32 Fe; 25 S; 25 SiO₂; 9 MgO; 0,1 Co; 1,5 г/т Pd; 0,2 г/т Pt; 0,04 г/т Au. Минералогический и рентгенофазовый анализы показали, что основным рудным минералом этой пробы является пирротин, составляющий около 40 % пробы. Существенно меньше содержится пентландита (около 5 %) и халькопирита (до 1 %). Нерудная составляющая руды представлена в основном пироксеном. Раскрытие сульфидных минералов достигалось при крупности измельчения руды 60 % – 40 мкм. Однако при этом были обнаружены зерна пирротина с эмульсионной вкрапленностью пентландита, содержание никеля в которых, по данным микронзондового анализа, колебалось от 0,06 до 0,54 %. Установлено присутствие собственного минерала палладия — майченерита — в виде тонких вкраплений в пирротине и роговой обманке размером менее 1 мкм.

Расчет коэффициентов корреляции между из-

влечениями палладия и платины и извлечениями никеля, серы и железа при флотации в соответствии со шкалой Чеддека показал тесную взаимосвязь между извлечением палладия и никеля (0,95), палладия и серы (0,96), палладия и железа (0,96). Для платины коэффициенты корреляции ниже — 0,79, 0,78 и 0,77 соответственно [24].

Флотационное обогащение такой руды с получением никелевого концентрата, переработка которого рентабельна пирометаллургическими методами, ввиду близости флотационных свойств пентландита и пирротина и их тонкого взаимопрорастания является сложной задачей и требует применения развитой схемы флотации, что, в свою очередь, приведет к потерям платиноидов и никеля. Снижение этих потерь при флотации может быть достигнуто выделением суммы сульфидов и МПГ в коллективный концентрат, доводка которого может осуществляться гидрометаллургическими методами.

Флотация медно-никелевой руды проводилась по схеме коллективной флотации с подачей в основную операцию 750 г/т жидкого стекла, бутилового ксантогената или его композиции с ДИФ-содержащими собирателями в основную (50 г/т) и контрольную (20 г/т) флотации и вспенивателя

МИБК. Концентраты основной и контрольной флотаций объединялись. В случае использования композиций собирателей соотношение бутилового ксантогената и ДИФ-содержащих реагентов составляло 1 : 3 [14], а подача ДИФ-содержащих собирателей в пульпу осуществлялась перед бутиловым ксантогенатом, что дает наибольший эффект [18].

Полученные результаты показали, что применение композиции собирателей приводит к значительному росту выхода концентрата и извлечения платины, палладия, никеля и серы (рис. 9), а также возрастанию скорости флотации. Наиболее высокие показатели получены при использовании сочетания бутилового ксантогената с Aerophine 3416, в состав которого, кроме ДИФ, входят диизобутилмоноиофосфинат и диизобутилдитиофосфат. Извлечение платины при этом повысилось по сравнению с результатами флотации бутиловым ксантогенатом с 76 до 90 %, Pd — с 83 до 92 %, Ni — с 85 до 95 %.

Изучалось влияние соотношения бутилового ксантогената калия и Aerophine 3416 в композиции на извлечение Pd, Pt, Ni и S при коллективной флотации. Установлено, что при 50 %-ном содержании в композиции Aerophine 3416 достигается максимальное извлечение Pt и Pd, а дальнейшее

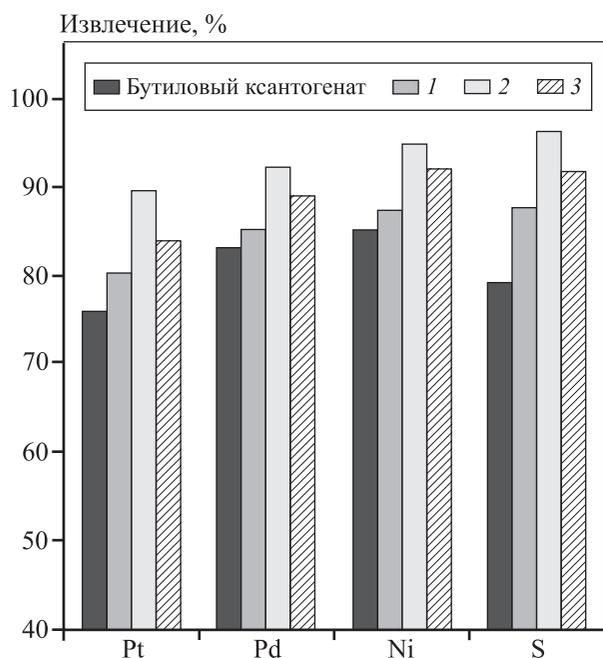


Рис. 9. Результаты флотации медно-никелевой руды бутиловым ксантогенатом и его композицией с ДИФ-содержащими собирателями в соотношении 1 : 3 1 — с Aerophine 3416 А, 2 — с Aerophine 3416, 3 — с Aerophine 3406

увеличение доли Aerophine 3416 незначительно сказывается на результатах флотации. Извлечение Ni и S растет с ростом доли Aerophine 3416 в композиции [24].

Снижение выхода кремния в концентрат с 59 до 50 % при извлечении кремния с 50 до 38 % получено при совместном применении жидкого стекла и реагента компании «Akzo Nobel» (Нидерланды) Depramin 347 (карбоксиметилцеллюлоза) при суммарных расходах в контрольную и основную флотации 1050 и 700 г/т соответственно и суммарном расходе композиции бутилового ксантогената и Aerophine 3416 в 70 г/т. Извлечение никеля составило 92 %, палладия — 89 %, платины — 74 %, меди — 87 %.

Вторая проба представлена малосульфидной платинометаллической рудой пласта 330 горы Сопча Мончегорского плутона и характеризовалась тонкой вкрапленностью сульфидов и минералов МПГ от сотых долей до 1—2 мм [26], невысоким содержанием ценных компонентов порядка 0,9 г/т Pd; 0,16 г/т Pt; 0,3 г/т Au; 0,48 % Ni; 0,2 % Cu; 0,016 % Co, наличием силикатов (талька — до 10 %, форстерита — до 38 %, пироксена — до 45 %), преимущественным нахождением МПГ в виде примесей в сульфидах. По содержанию меди и никеля это месторождение оценено как забалансовое.

Проведено сравнение результатов коллективной флотации руды основным собирателем сульфидов — бутиловым ксантогенатом, Aerophine 3416, комбинацией этих реагентов (1 : 1) и комбинацией собирателей с применением в качестве депрессора минералов пустой породы Depramin 347 (рис. 10).

Максимальное извлечение палладия (76 %), никеля (71,4 %), меди (86,7 %) и серы (85,1 %) бутиловым ксантогенатом достигалось при расходе 140 г/т и выходе концентрата около 34 %. Извлечение кремния в концентрат составило 37 %. Дальнейшее увеличение дозировки собирателя не оказывало существенного влияния на показатели флотации. Максимальное извлечение никеля, меди и серы реагентом Aerophine 3416 получено при существенно меньшем расходе — 84 г/т и составляло 84, 95 и 92,6 % соответственно. Выход концентрата при этом возрос до 65 %, а извлечение кремния — до 67 %. Повышение выхода концентрата происходит преимущественно за счет минералов пустой породы и связано, возможно, с высокой гидрофобизирующей способностью и поверхностной активностью реагента Aerophine 3416, которая подтверждена измерениями поверх-

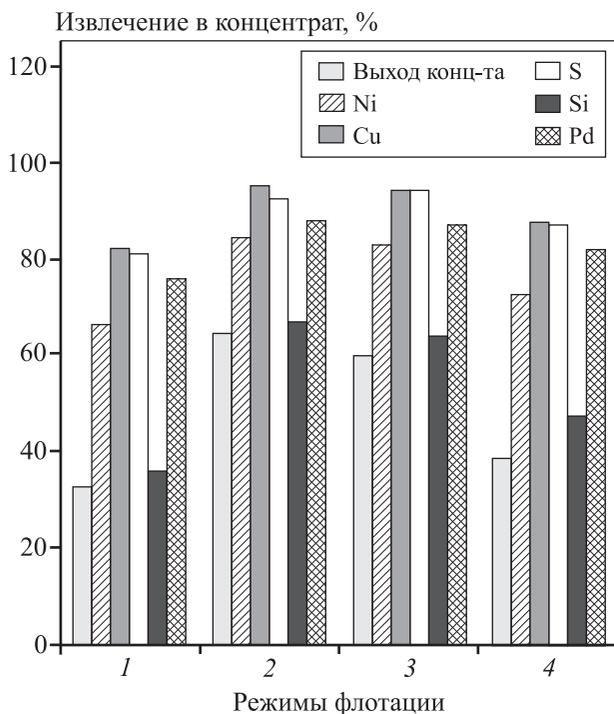


Рис. 10. Извлечение компонентов в концентрат при различных режимах флотации руды

1 — бутиловый ксантогенат при расходе 140 г/т; 2 — Aerophine 3416 при общем расходе 84 г/т; 3 — композиция Aerophine 3416 и бутилового ксантогената (1 : 1) при общем расходе 84 г/т; 4 — композиция Aerophine 3416 и бутилового ксантогената (1 : 1) при общем расходе 84 г/т и 300 г/т депрессора Depramin 347

ностного натяжения раствора реагента [24]. При флотации комбинацией реагентов и расходе композиции собирателей 84 г/т извлечение никеля, меди и серы практически не снижалось по сравнению с Aerophine 3416, извлечение Pd составило 87 %, уменьшились выход концентрата — до 60 % и извлечение кремния — до 64 %.

Для снижения выхода минералов породы применен Depramin 347. Наибольшее уменьшение выхода концентрата до 39 % достигнуто при его расходе 300 г/т. Извлечение Pd составило 82 %, Ni — 73 %, Cu — 88 %, S — 87 % (рис. 10). По содержанию благородных металлов — 2,1 г/т и никеля — 0,8 % концентрат пригоден для гидрометаллургической переработки.

Заключение

Выявлена более высокая собирательная способность исследованных ДИФ-содержащих реагентов по сравнению с бутиловым ксантогенатом к пирротину и пентландиту, которая может быть

обусловлена более сильным их гидрофобизирующим действием и способностью к пенообразованию.

Предложен механизм взаимодействия ДИФ и бутилового ксантогената с пирротинном и пентландитом, заключающийся в образовании гидрофобных слоев на поверхности, состоящих преимущественно из дисульфида и незначительных количеств соединений собирателей с металлом на поверхности. В составе сорбционного слоя на куперите после взаимодействия с бутиловым ксантогенатом определено наличие только дисульфида, а при взаимодействии с ДИФ — и дисульфида, и комплексного соединения Pt с ДИФ.

Применение композиции бутилового ксантогената с содержащим ДИФ реагентом Aerophine 3416 и депрессора Depramin 347 для снижения выхода минералов пустой породы позволяет получить высокое извлечение сульфидов и МПГ в коллективный концентрат, пригодный для последующей гидрометаллургической переработки.

Литература/References

1. Додин Д.А., Оганесян Л.В., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Минерально-сырьевой потенциал платиновых металлов России на пороге XXI века. Под ред. В.П. Орлова. М.: Геоинформмарк, 1998.
Dodin D.A., Oganesyanyan L.V., Chernyshov N.M., Yatskevich B.A. Mineral potential of platinum metals of Russia on the threshold of the XXI century. Ed. V.P. Orlov. Moscow: Geoinformmark, 1998 (In Russ.).
2. Penberthy C.J., Oosthyzen E.J., Merkle R.K.W. The recovery of platinum-group elements from UG-2 chromitite, Bushveld Complex — a mineralogical perspective. *Mineral. Petrol.* 2000. Vol. 68. No. 1—3. P. 213—222.
3. Shackleton N.J., Malysial V., O'Connor C.T. Surface characteristic and flotation behavior of sperrylite and palladoarsenide. *Int. J. Miner. Process.* 2007. Vol. 85. No. 1—3. P. 25—40. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.08.002>.
4. Vermaak M.K.G., Pistorius P.C., Venter J.A. Fundamental electrochemical and Raman spectroscopic investigation of the flotation of PtAs₂. *Miner. Eng.* 2007. Vol. 20. No. 12. P. 1153—1158. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.004>.
5. Shackleton N.J., Malysiak V. The effect of the presence of pentlandite in the flotation of moncheite [PtPd(BiTe₂)]. *Proc. IMPC XXIV* (Beijing, Chine, 24—28 Sept. 2008). Vol. 1. P. 908—916.
6. Vermaak M.K.G., Pistorius P.C., Venter J.A. Electrochemical and Raman spectroscopic studies of the interaction of ethyl xanthate with Pd—Bi—Te. *Miner. Eng.* 2005.

- Vol. 18. No. 6. P. 575–584. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.09.008>.
7. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Копорулина Е.В. О механизме взаимодействия диизобутилдитиофосфината натрия с платиной в водном растворе и на поверхности сульфидов. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2009. No. 2. С. 76–85.
Chanturia V.A., Ivanova T.A., Koporulina E.V. Interaction of sodium diisobutyl dithiophosphinate and platinum in aqueous solutions and on sulphide surface. *J. Mining Sci.* 2009. Vol. 45. No. 2. P. 164–172.
 8. Иванова Т.А., Чантурия В.А., Зимбовский И.Г. Новые способы экспериментальной оценки селективности реагентов-собирателей для флотации золота и платины из тонковкрапленных руд благородных металлов. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. No. 5. 2013. С. 127–137.
Ivanova T.A., Chanturia V.A., Zimbovsky I.G. New experimental evaluation techniques for selectivity of collecting agents for gold and platinum flotation from fine-impregnated noble metal ores. *J. Mining Sci.* 2013. Vol. 49. No. 5. P. 785–794.
 9. Волянский Б.М., Острожная Е.Е., Геоня Н.И., Горштейн А.Е., Иллювиева Г.В. О взаимодействии сульфгидрильных собирателей с поверхностью сперрилита. *Цвет. металлы*. 1985. No. 1. С. 88–90.
Volyanskii B.M., Ostrozhnaya E.E., Geonya N.I., Gorshstein A.E., Illyuvieva G.V. On the interaction of sulfhydryl collectors with the surface of sperrillite. *Tsvetnye metally*. 1985. No. 1. P. 88–90 (In Russ.).
 10. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Степанова В.В. Экспериментально-аналитические методы изучения влияния реагентов-комплексобразователей на флотационные свойства платины. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2008. No. 3. С. 68–75.
Chanturia V.A., Nedosekina T.V., Stepanova V.V. Experimental-analytical methods of the investigating the effect of complexing reagents on platinum flotation. *J. Mining Sci.* 2008. Vol. 44. No. 3. P. 83–287.
 11. Кокина Т.Е. Координационные соединения марганца (II), кобальта (II), никеля и меди (II) с диизобутилдитиофосфинат-ионами и азотистыми гетероциклами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорган. химии им. А.В. Николаева СО РАН, 2005.
Kokina T.E. Coordination compounds of manganese (II) cobalt (II), nickel and copper (II), with diisobutyl dithiophosphinate ions and nitrogenous heterocycles: Abstract of the dissertation of Cand. Sci. (Chem.). Novosibirsk: Institut neorganicheskoi khimii im. A.V. Nikolaeva SO RAN, 2005 (In Russ.).
 12. Усова С.В. Физико-химические свойства комплексных соединений металлов с дитиокислотами фосфора: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Душанбе: Ин-т химии им. В.И. Никитина Тадж. ССР, 1984.
Usova S.V. Physico-chemical properties of complex compounds of metals with phosphorus dithio acids: Abstract of the dissertation of Cand. Sci. (Chem.). Dushanbe: Institut khimii im. V.I. Nikitina Tadjh. SSR, 1984 (In Russ.).
 13. Соложенкин П.М., Мастрюкова Т.А., Лосева Н.П., Трегубенко Н.И. Флотационные свойства производных фосфора, содержащих серу. *Докл. АН Тадж. ССР*. 1970. Т. XIII. No. 4. С. 25–30.
Solozhenkin P.M., Mastryukova T.A., Loseva N.P., Tregubenko N.I. Flotation properties of phosphorus derivatives containing sulfur. *Doklady Akademii nauk Tadjh. SSR*. 1970. Vol. XIII. No. 4. P. 25–30 (In Russ.).
 14. Mining chemicals handbook. Cytec Industries Inc. 2010. Ed. Vers. 2. URL: <https://www.911metallurgist.com/wp-content/uploads/2017/03/2002-cytec-mining-handbook924751.pdf> (accessed: 16.11.2012).
 15. Güler T., Hiçyılmaz C. Hydrophobicity of chalcopyrite with dithiophosphate and dithiophosphinate in electrochemically controlled condition. *Colloids Surf. A*. 2004. Vol. 235. Iss. 1–3. P. 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.01.009>.
 16. Güler T., Hiçyılmaz C., Gökağaç G., Ekmekçi Z. Voltammetric and drift spectrometry investigation in dithiophosphinate-chalcopyrite system. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 279. Iss. 1. P. 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.036>.
 17. Bağcı E., Ekmekçi Z., Bradshaw D. Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphinate from their mixtures on chalcopyrite. *Miner. Eng.* 2007. Vol. 20. P. 1047–1053. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.011>.
 18. Гетман В.В. Селективная концентрация платинидов из медно-никелевых руд на основе использования комплексообразующих реагентов и модифицированных термоморфных полимеров: Автореф. дис. канд. техн. наук. М.: ИПКОН РАН, 2010.
Getman V.V. Selective concentration of platinoids from copper-nickel ores based on the use of complexing agents and modified thermomorphic polymers: Abstract of the dissertation of PhD. Moscow: IPKON RAN, 2010 (In Russ.).
 19. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Дьячков Ф.Г. Исследование собирательных свойств диизобутилового дитиофосфината при флотации сульфидных минералов из колчеданных руд. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2013. No. 5. С. 138–146.
Ignatkina V.A., Bocharov V.A., D'yachkov F.G. Collecting

- properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation from sulfide ore. *J. Mining Sci.* 2013. Vol. 49. No. 5. P. 795—803.
20. *Kullerud G.* Sulfide studies. In: *Researches in geochemistry*. Ed. P.H. Abelson. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 1967. Vol. 2. P. 286—321.
21. *Лебедев В.Д., Ермолина Г.И.* Об анализе распределения собирателя во флотационных системах при обогащении медно-никелевых руд. В сб.: *Комбинированные методы переработки медно-никелевых руд*. М.: Наука, 1979. С. 183—192.
Lebedev V.D., Ermolina G.I. Analysis of the collector distribution in flotation systems during the processing of copper-nickel ores. In: *Combined methods of copper-nickel ore processing*. Moscow: Nauka, 1979. P. 183—192 (In Russ.).
22. *Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Федоров А.А.* Некоторые особенности взаимодействия сульфгидрильных собирателей класса ксантогенатов и дитиокарбаматов с пиритом и арсенопиритом. *Цвет. металлы*. 2000. No. 5. С. 12—15.
Chanturia V.A., Nedosekina T.V., Fedorov A.A. Some features of the interaction of sulfhydryl collectors of the class of xanthates and dithiocarbamate with pyrite and arsenopyrite. *Tsvetnye metally*. 2000. No. 5. P. 12—15 (In Russ.).
23. *Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986.
Bernshtein I.Ya., Kaminskii Yu.L. Spectrophotometric analysis in organic chemistry. Leningrad: Khimiya, 1986 (In Russ.).
24. *Чантурия В.А., Лавриненко А.А., Саркисова Л.М., Иванова Т.А., Глухова Н.И., Шрадер Э.А., Кунилова И.В.* Действие сульфгидрильных фосфорсодержащих собирателей при флотации платинометалльного и медно-никелевого минерального сырья. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2015. No. 5. С. 132—139.
Chanturia V.A., Lavrinenko A.A., Sarkisova L.M., Ivanova T.A., Glukhova N.I., Shrader E.A., Kunilova I.V. Sulfhydryl phosphorus-containing collectors in flotation of copper—nickel platinum-group metals. *J. Mining Sci.* 2015. Vol. 51. No. 5. P. 1009—1015.
25. *Ларионов С.В., Арыкова Э.И., Подольская Л.А.* Изучение некоторых свойств диалкилдитиофосфинатов металлов семейства железа. *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. Химия*. 1969. No. 4. Вып. 2. С. 80—86.
Larionov S.V., Arykova E.I., Podol'skaya L.A. Study of some properties of dialkyldithiophosphinates of the iron family metals. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya AN SSSR. Seriya Khimiya*. 1969. No. 4. Iss. 2. P. 80—86 (In Russ.).
26. *Нерадовский Ю.Н., Рундквист Т.В., Галкин А.С., Климентьев В.Н.* К проблеме платиноносности рудного пласта 330 г. Сопча и его промышленного использования (Мончегорский плутон). *Вестн. Мурманского гос. техн. ун-та*. 2002. Т. 5. No. 1. С. 85—90.
Neradovskii Yu.N., Rundkvist T.V., Galkin A.S., Kliment'ev V.N. To the problem of platinum-bearing ore stratum 330 g. Sopcha and its industrial use (Monchegorsky pluton). *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2002. Vol. 5. No. 1. P. 85—90 (In Russ.).

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ САХАРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2019 г. **Е.Н. Селиванов, С.В. Сергеева, Р.И. Гуляева**

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 27.02.18 г., доработана 18.06.18 г., подписана в печать 22.06.18 г.

Методами рентгенографии, оптической микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа определены составы и распределение элементов в основных минеральных составляющих окисленной никелевой руды Сахаринского месторождения: гетите, гематите, серпентине, тальке и хлорите. Основная доля никеля сосредоточена в оксидах железа, где его содержание достигает 2,4 %, в то время как в силикатах магния – не превышает 0,4 %. Методами термоанализа, совмещенного с масс-спектрометрическим анализом газов, и последующей рентгенографии продуктов установлены последовательность и температурные интервалы превращений при нагреве руды в инертной и восстановительной средах. Обоснованы температурные режимы обжига руды для восстановления никеля и железа из их минералов. Температурные режимы нагрева образцов приняты близкими к условиям, реализованным в промышленных агрегатах (электропечи), где скорость нагрева шихты колеблется в пределах 5–15 град/мин, вплоть до температур плавления (1450 °С) ферроникеля и шлака. Сведения по вещественному составу, термическим свойствам и формам нахождения металлов в руде предложено использовать при выборе режимов и технологий их пиро- или гидromеталлургической переработки. Восстановление никеля и железа из оксидов в среде СО происходит при температурах выше 800 °С, в то время как серпентины остаются устойчивыми вплоть до 1200 °С. Применение кокса в качестве восстановителя позволяет восстанавливать железо и никель из серпентинов при температуре выше 1250 °С. Полученные данные использованы для обоснования режимов работы обжиговых и электрических печей при выплавке ферроникеля из окисленных руд. При обжиге образующиеся частицы ферроникеля будут содержать 2–4 % Ni. Завершение восстановительных процессов в электропечи обеспечит извлечение металлов из силикатов магния, что позволит незначительно повысить содержание никеля в ферроникеле.

Ключевые слова: руда, оксиды, никель, железо, нагрев, фазовые превращения, микроанализ, термические свойства, обжиг, восстановление, ферроникель.

Селиванов Е.Н. – докт. техн. наук, зав. лабораторией пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии УрО РАН (ИМЕТ УрО РАН) (620016, г. Екатеринбург, ул. Амурдсена, 101). E-mail: pcmlab@mail.ru.

Сергеева С.В. – канд. техн. наук, науч. сотр. лаборатории пирометаллургии цветных металлов, ИМЕТ УрО РАН. E-mail: lazarevasv@mail.ru.

Гуляева Р.И. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории пирометаллургии цветных металлов, ИМЕТ УрО РАН. E-mail: pcmlab@mail.ru.

Для цитирования: Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Гуляева Р.И. Фазовый состав и термические свойства окисленной никелевой руды Сахаринского месторождения. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 1. С. 16–24.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-16-24.

Selivanov E.N., Sergeeva S.V., Gulyaeva R.I.

Phase composition and thermal properties of the Sakharinskoe deposit oxidized nickel ore

X-ray diffraction, optical microscopy and X-ray microanalysis were used to determine the composition and distribution of elements in the main mineral constituents of oxidized nickel ore at the Sakhalin deposit (goethite, hematite, serpentine, talc and chlorite). The main fraction of nickel is concentrated in iron oxides, where its content reaches 2,4 %, while in magnesium silicates it does not exceed 0,4 %. The sequence and temperature intervals of transformations were established when heating ore in inert and reducing media by means of thermal analysis methods combined with mass-spectrometric analysis of gases and subsequent X-ray phase analysis of products. The temperature regimes of ore roasting for the reduction of nickel and iron from their minerals were justified. The temperature regimes of sample heating are assumed to be close to the conditions implemented in industrial units (electric furnaces) where the rate of charge heating varies within 5–15 degrees/min, up to the melting point (1450 °C) of ferronickel and slag. It is proposed to use information on material composition, thermal properties and metal forms in ore to select regimes and technologies for their pyro- or hydrometallurgical processing. Nickel and iron recovery from oxides in CO environment occurs above 800 °C, while serpentines remain stable up to 1200 °C. The use of coke as a reducing agent allows reducing iron and nickel from serpentines at temperatures above 1250 °C. The obtained data were used to substantiate the operating conditions of roaster and electric furnaces during ferronickel

smelting from oxidized ores. When roasting, resulting ferronickel particles will contain 2–4 % Ni. Completing recovery processes in the electric furnace will ensure metal recovery from magnesium silicates, which will slightly increase the nickel content in ferro-nickel.

Keywords: ore, oxides, nickel, iron, heating, phase transitions, microanalysis, thermal properties, roasting, reduction, ferronickel.

Selivanov E.N. — Dr. Sci. (Tech.), head of Laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMET UB RAS) (620016, Russia, Ekaterinburg, Amundsen str., 101). E-mail: pcmlab@mail.ru.

Sergeeva S.V. — Cand. Sci. (Tech.), research scientist of Laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, IMET UB RAS. E-mail: lazarevasv@mail.ru.

Gulyaeva R.I. — Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of Laboratory of pyrometallurgy of non-ferrous metals, IMET UB RAS. E-mail: pcmlab@mail.ru.

Citation: Selivanov E.N., Sergeeva S.V., Gulyaeva R.I. Phase composition and thermal properties of the Sakharinskoe deposit oxidized nickel ore. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 1. P. 16–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-16-24.

Введение

При выплавке ферроникеля в электротермической печи рудообразующие минералы претерпевают физические и химические превращения, термические характеристики которых оказывают влияние на состав металла, шлака и показатели переработки в целом. В настоящее время управление процессом основано на согласовании протекающих реакций восстановления металлов и формирования шлака с режимами работы обжиговых и электротермических печей. Metallургические свойства минерального сырья зависят от его вещественного и химического составов, микроструктуры и распределения извлекаемых элементов по фазовым составляющим. Окисленные никелевые руды уральских месторождений образованы оксидами железа и минералами групп серпентина, талька, а также продуктами их метаморфизма, в которых доля изоморфного замещения магния на никель меняется в широких пределах [1, 2]. В зависимости от типа руды [3, 4] на долю серпентинов приходится от 30 до 80 % находящегося в ней никеля. Известные сведения о структуре руд уральских месторождений свидетельствуют о разнообразии их минералогического состава. Гарниерит гипергенного Сахаринского месторождения представлен [5] клинохлором, тальком, лизардитом, палыгарскитом, сепиолитом, клинтинитом, аннитом, сапонитом, смектитом, вермикулитом, глауконитом, томпсонитом, кварцем, доломитом, никельгексагидритом и др. Основными никельсодержащими фазами уральских никелевых руд являются серпентины и гетит. Гидротермальные минералы характеризуются меняющимися значениями температур фа-

зовых переходов и плавления, теплоемкости, содержаниями ценных металлов. Поэтому фазовый состав и термические свойства руды определяют параметры процессов металлургической переработки сырья, а также и извлечение никеля и железа в товарные продукты.

Цель работы — обоснование режимов обжига и плавки руды Сахаринского месторождения на основе данных о распределении ценных металлов по фазовым составляющим и термических превращениях при нагреве в инертной и восстановительной средах.

Методики экспериментов

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор на выходящем пучке) с последующей расшифровкой данных по базе данных PDF-2 [6]. Рентгеновский спектральный микроанализ (РСМА) проведен на растровом электронном микроскопе JSM-5900LV и энергодисперсионном рентгеновском спектрометре Oxford INCA Energy 200. Для пояснения фазовых переходов и определения границ протекания реакций применяли термогравиметрический, дифференциально-термический и масс-спектрометрический методы, реализованные на термоанализаторе NETZSCH 449 C Jupiter и сопряженном с ним квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 C Aeolos. Масса навески (15–50 мг) взята в соответствии с рекомендованным типом оборудования. Температурные режимы нагрева образцов приняты близкими к условиям, реализованным в

промышленных агрегатах (электропечи), где скорость нагрева шихты колеблется в пределах 5–15 град/мин, вплоть до температур плавления (1450 °С) ферроникеля и шлака. Сравнение режимов восстановления руды газом (СО) и твердым углеродом (кокс) позволяет выявить последовательность превращений в реакционных смесях. Количество кокса принято близким к стехиометрически необходимому для полного восстановления никеля и железа из их оксидов. Перед экспериментами руду измельчали до крупности менее 0,16 мм. Нагрев образцов до 1100–1400 °С вели со скоростью 10 °С/мин в потоке 20–30 мл/мин аргона или смеси СО–Аг.

Для исследования взят образец окисленной никелевой руды Сахаринского месторождения, содержащий, %: 1,02 Ni, 0,02 Co, 8,5 MgO, 47,7 SiO₂, 20,5 Fe₂O₃, 3,4 Al₂O₃, 1,1 CaO. В качестве восстановителя использован кокс (КД-2), содержащий, %: 83,6 С, 0,6 S, 12,5 золы и 1,2 летучих.

Результаты экспериментов

Согласно данным рентгенофазового анализа исходный образец руды (рис. 1) представляет собой смесь гидросиликатов магния — серпентина, талька, оксидов железа и кварца. Гидроксиды железа имеют на рентгенограмме весьма слабые рефлексы-гало, что свидетельствует об их аморфизации.

По минераграфическим данным, основу руды составляют минералы группы серпентинов, кварца и гидроксидов железа, выявленные в виде блоков размером более 1 мм. Структурные составляющие руды имеют тесное взаимное прорастание и неоднородность структуры, при этом размеры монофазных включений редко превышают 200 мкм.

Как видно из рентгеновского спектрального микроанализа данных (см. рис. 2 и таблицу), существенная часть руды состоит из оксидов, гидроксидов и хромитов железа. Оксиды и гидроксиды

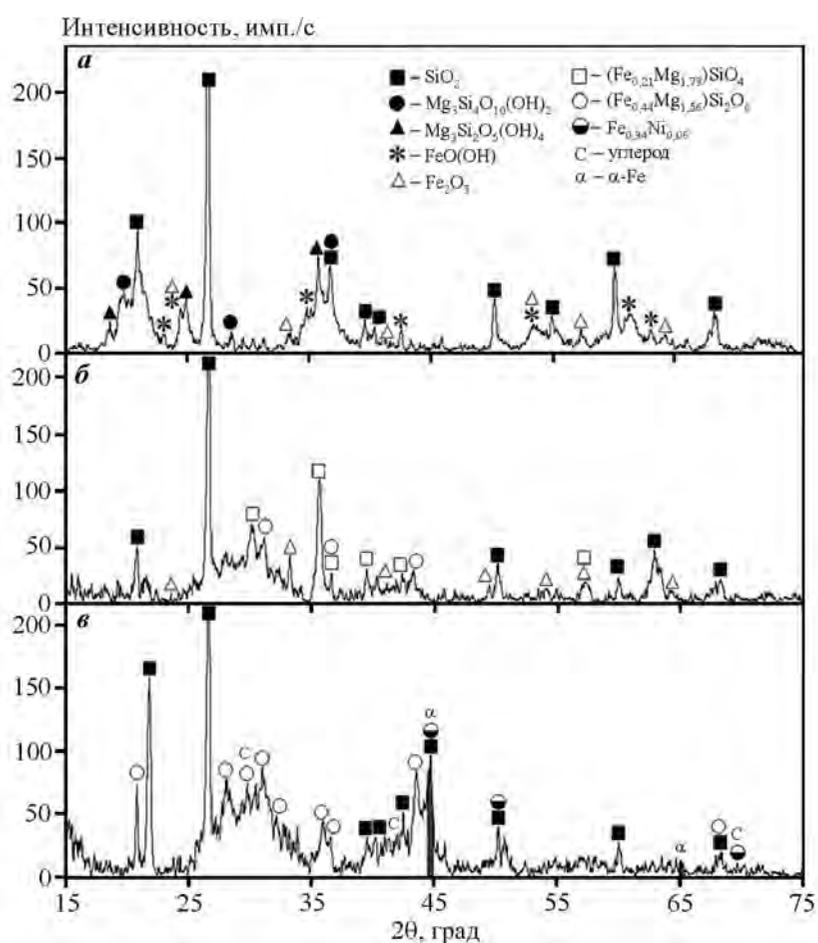


Рис. 1. Рентгенограмма руды (а) и продуктов ее обжига (Аг, 1100 °С) в нейтральной (б) и восстановительной (СО–Аг, 1250 °С) средах

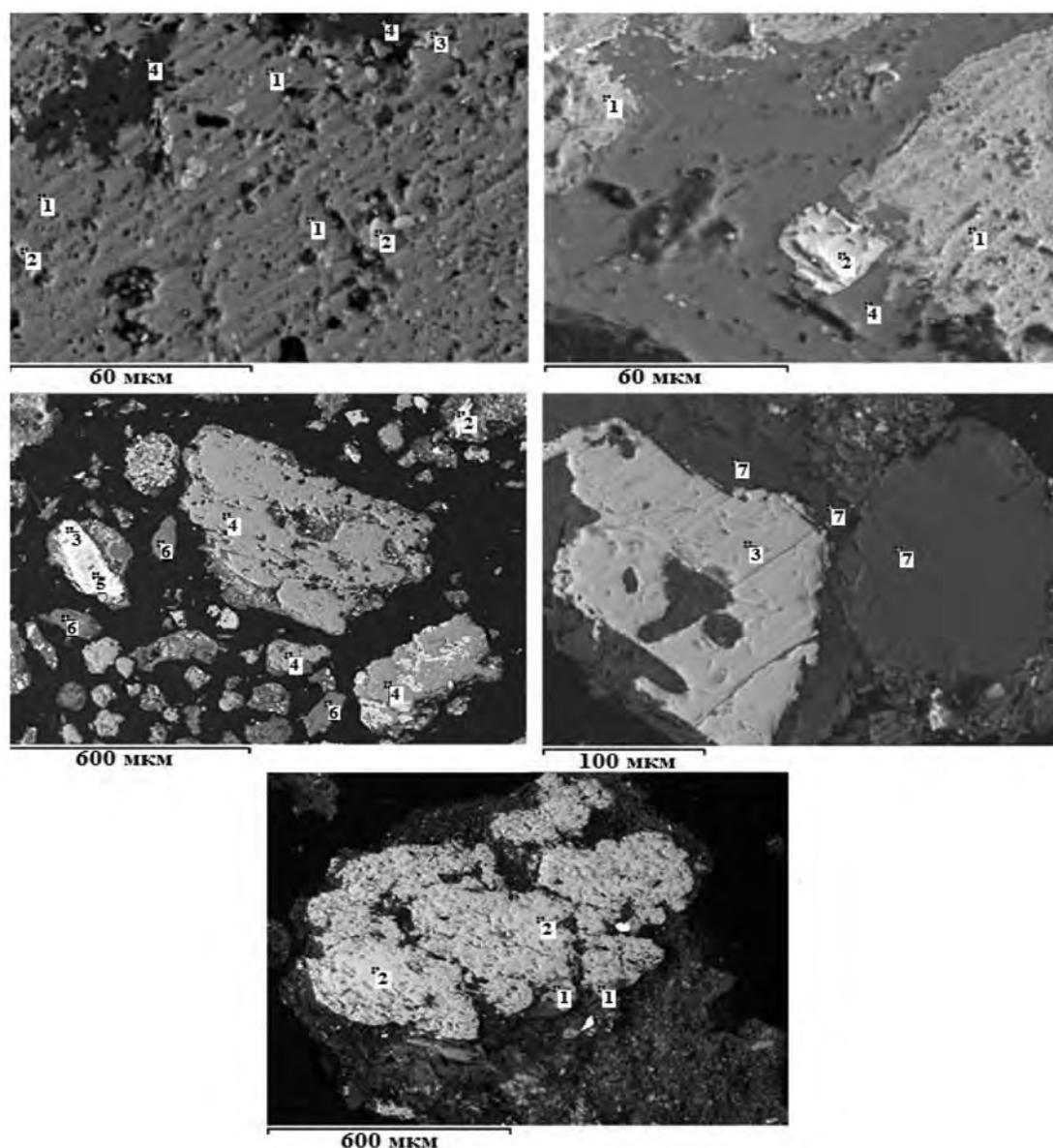


Рис. 2. Микроструктура различных участков руды и точки локального зондирования фаз

Состав фаз руды по данным РСМА (точки зондирования по рис. 2)

Номер точки	Фаза	Содержание *, мас.%								
		Mg	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Co	Mn	O
1	FeOOH	0,1–0,6	0,2–1,5	3,0–4,2	0,1–3,0	52,2–60,2	1,0–2,4	до 0,1	до 0,2	33,7–40,6
2	Fe ₂ O ₃	0,3–0,6	до 0,1	0,2–0,4	0,1–2,9	66,3–72,6	0,6–0,9	0,3–0,8	до 0,2	27,2–30,0
3	Fe _{4,1} CrO _{7,6}	1,1	1,0	0,6	12,7	52,1	0,6	–	0,9	28,7–30,6
4	SiO ₂	до 0,3	до 0,1	44,6–47,7	до 0,9	0,4–5,2	до 0,2	–	–	48,8–53,2
5	FeAl _{1,4} Cr _{2,2} O _{7,6}	4,8	12,2	0,1	34,5–1,0	16,4	–	–	0,3	31,5
6	Mg _{1,3} SiO _{3,3}	25,8	0,2	21,7	–	1,4	0,2	–	0,1	50,5
7	Mg _{3,3} Si ₂ FeAlO _{9,5}	22,3	7,8	17,3	1,0	7,2	0,4	–	–	48,4

* Остальное (до 100 %) – связанная вода и прочие элементы.

железа расположены плотными участками, в поле шлифа находится достаточно крупный конгломерат (около 300 мкм), состоящий из редко встречающихся частиц хромита и хроможелезистой шпинели. Частицы хроможелезистой шпинели имеют тесное взаимное прорастание с хлоритом. Никель в большом количестве сосредоточен в оксидах и гидроксидах железа, где его содержание колеблется от 0,7 до 2,4 %, по сравнению с хромитами (0,5–1,0 %). В гематите и гетите обнаружено около 0,4 % кобальта, в то время как в остальных минералах его содержание находится ниже уровня чувствительности оборудования (0,1 %). Значимую долю шлифа занимают частицы кварца, размер которых меньше 600 мкм. Кварц встречается как в виде самостоятельных крупных блоков, так и в конгломератах с оксидами и гидроксидами железа. Гидросиликат магния, содержащийся в руде в виде серпентина (антигорит), отвечает формуле $Mg_{3-x}Si_2O_5(OH)_4$. Содержание никеля в гидросиликатах магния не превышает 0,4 %, железа — 7,2 %, а кобальта — менее 0,1 %. Отношение содержаний железа и никеля в силикатах магния колеблется в пределах 5–20, что близко к ранее выявленным данным для руды Серовского месторождения [7].

Как следует из данных МРСА, основными никельсодержащими фазами являются гидратированные оксиды железа и силикаты магния. Полагая, что никель изоморфно замещает железо в решетке его оксидов, количество которых со-

ставляет 20,5 %, а также магний в серпентинитах, в пересчете на $Mg_3Si_2O_7$ — 17 %, можно оценить распределение цветных металлов по фазовым составляющим руды. Доля никеля в оксидах железа составляет 80 %, в серпентините — 20 %.

Полученные данные показывают, что с целью извлечения никеля восстановлению в первую очередь необходимо подвергать оксиды железа. Кварц и силикаты магния можно отделять как забалансовую составляющую руды, так как содержание никеля в них не превышает 0,4 %. Отделение силикатов магния можно рассматривать как самостоятельное направление, обеспечивающее концентрирование никеля в продукте, подлежащем металлургической переработке.

Согласно данным дифференциально-термического и масс-спектрометрического анализов (рис. 3), нагрев руды со скоростью 10 °С/мин в токе аргона сопровождается убылью массы образца (ТГ), достигающей 10,6 % при 1100 °С, связанной с удалением свободной и кристаллогидратной воды, а также разложением карбонатов. Экстремальные содержания (по ионному току) паров воды в отходящих газах выявлены при температурах 131, 290 и 600 °С, а диоксида углерода — при 400 и 645 °С. Имея в виду близость температуры разложения $CaMgCO_3$ с температурой выявленного экстремума ионного тока по CO_2 (44 ат. ед.), нами предполагается, что этот эффект сопровождается разложением доломита. На кривой теплового потока (ДТА) выявлены эндотермические (при $t =$

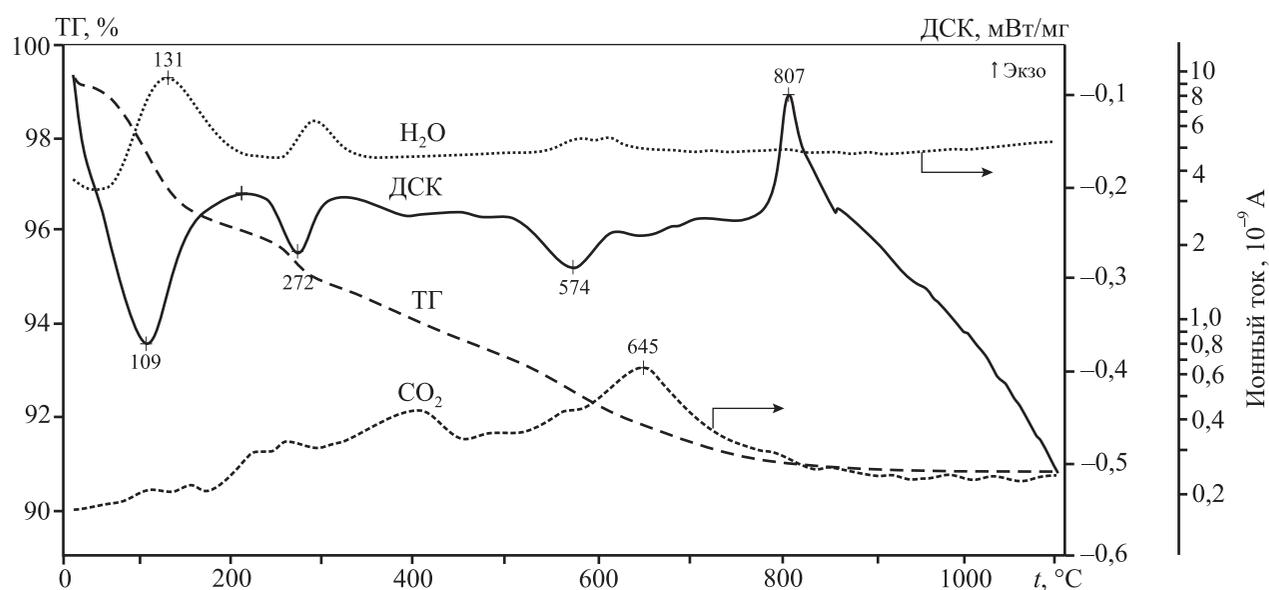
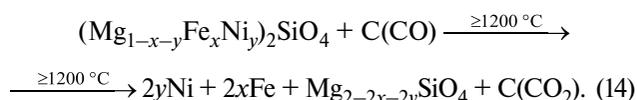


Рис. 3. Данные ДТА и масс-спектрометрии газов при нагреве (10 град/мин) руды в токе аргона

творимость, состав сплава Fe—Ni (ферроникель) зависит от соотношений Ni/Fe в восстанавливаемых оксидах. Вероятное содержание никеля в ферроникеле, исходя из полного восстановления $(\text{Fe,Ni})_2\text{O}_3$ и FeO_x , составляет 2—5 %.

Превращения, происходящие при нагреве руды и кокса, взятых в массовом соотношении 10 : 1, оценены при нагреве смеси до 1400 °С. В проведенных опытах начало восстановительных процессов в руде наблюдается при $t > 800$ °С, что характерно для оксидов железа и коррелирует с литературными данными [17]. Следует отметить, что пары воды, выделяющиеся при $t = 500\text{--}700$ °С в ходе дегидратации силикатов магнезия по реакциям (2)—(3), способны окислять металлические фазы, образовавшиеся на ранних стадиях восстановления руды, а также введенный кокс [8, 18]. В области повышенных температур помимо термических эффектов, аналогичных выявленным при нагреве руды в инертной среде, зафиксированы (рис. 5) изменения, характерные для углетермических реакций. При температурах выше 1100 °С возрастают содержания (ионные токи) CO_2 и CO в газообразных продуктах взаимодействия, что указывает на протекание реакций восстановления металлов из оксидов железа и никеля [19—21]. Убыль массы навески достигает 16,3 % при $t = 1400$ °С.

Согласно [22—24], восстановление серпентина углеродом кокса в условиях непрерывного нагрева начинается при $t \sim 1200$ °С и интенсивно протекает при $t = 1400$ °С. Можно полагать, что первоначально происходят реакции восстановления железа и никеля из их оксидов, и только при $t > 1200$ °С — из продуктов разложения серпентинитов. Последующее укрупнение частиц ведет к формированию крицы ферроникеля. Суммарно реакции восстановления металлов можно представить в виде



Полученные данные позволяют судить о вероятных фазовых превращениях при термической обработке руды Сахаринского месторождения и тем самым выбрать необходимые параметры обжига, обеспечивающего формирование фаз, предпочтительных для используемых металлургических переделов. Так, восстановительный обжиг руды следует вести при температурах 800—1000 °С, обеспечивающих полное разложение гидроксидов и карбонатов, а также восстановление оксидов железа и никеля; образующиеся частицы ферроникеля будут содержать

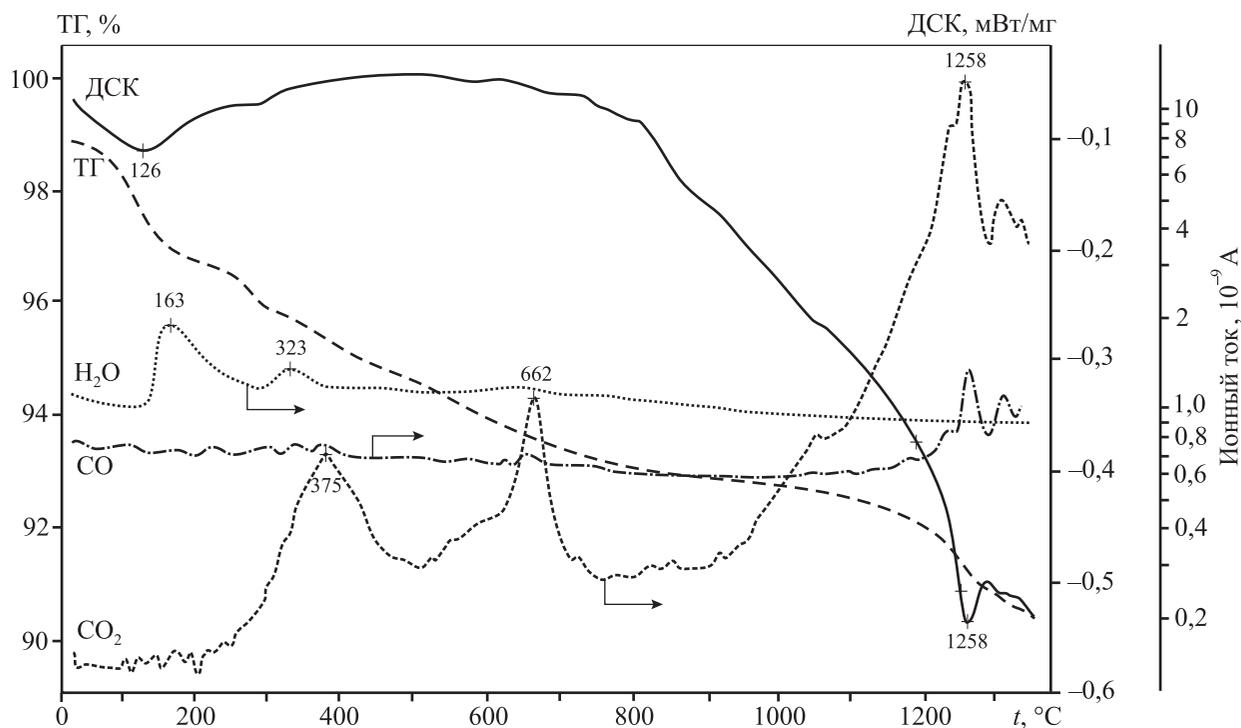


Рис. 5. Термограмма (10 град/мин) смеси руды с коксом в токе аргона и данные масс-спектрометрии газов

2–5 % Ni. Завершение восстановительных процессов в электропечи обеспечит извлечение металлов из силикатов магнезия, что позволит незначительно повысить содержание никеля в ферроникеле.

Заключение

Основными минеральными составляющими руды Сахаринского месторождения являются оксиды и гидроксиды железа, магниевые гидросиликаты (серпентины, тальк, хлорит), железохромовые шпинели и кварц. Основная доля никеля сосредоточена в оксидах железа, где его содержание достигает 2,4 %, в то время как в гидросиликатах магнезия — не превышает 0,4 %. Различия в содержании цветных металлов в минералах предполагают возможность разделения фаз и концентрирования никеля, что является предметом отдельного исследования.

Выявлены последовательность и температурные интервалы превращений в ходе термической обработки руды Сахаринского месторождения. В инертной среде помимо разложения гидратов и карбонатов происходит формирование железистых силикатов магнезия, устойчивых при повышенных температурах. Восстановление никеля и железа из оксидов в среде CO имеет место выше 800 °С, в то время как серпентины остаются устойчивыми вплоть до 1200 °С. Использование кокса в качестве восстановителя позволяет восстанавливать железо и никель из серпентинов при температуре выше 1250 °С. Полученные данные предполагается использовать для обоснования режимов работы обжиговых и электрических печей при выплавке ферроникеля из окисленных руд.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396-2015-0082 (регистрационный номер АААА-А16-116022610056-0).

Литература/ References

1. Резник И.Д., Ермаков Г.Л., Шнеерсон Я.М. Никель. Т. 1. М.: Наука и технологии, 2001.
Reznik I.D., Ermakov G.L., Shneerson Ya.M. Nickel. Vol. 1. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2001 (In Russ.).
2. Никитин К.К., Глазковский А.А. Никеленосные коры выветривания ультрабазитов и методы их изучения. М.: Недра, 1970.
Nikitin K.K., Glazkovskii A.A. Nickel-bearing crusts of weathering of ultrabasites and methods of their study. Moscow: Nedra, 1970 (In Russ.).
3. Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Удоева Л.Ю., Панкратов А.А. Распределение никеля по фазовым составляющим окисленной никелевой руды Серовского месторождения. *Обогащение руд.* 2011. No. 5. С. 46—50.
Selivanov E.N., Sergeeva S.V., Udoyeva L.Yu., Pankratov A.A. Nickel distribution in the Serovskoe deposit oxide nickel ore phase constituents. Obogashchenie rud. 2011. No. 5. P. 46—50 (In Russ.).
4. Вершинин А.С., Витковская И.В., Эдельштейн И.И., Вареня Г.Д. Технологическая минералогия гипергенных никелевых руд. Л.: Наука, 1988.
Vershinin A.S., Vitkovskaya I.V., Edel'shtein I.I., Varenya G.D. Technological mineralogy of hypergenic nickel ores. Leningrad: Nauka, 1988 (In Russ.).
5. Talovina I.V., Lazarenkov V.G., Ryzhkova S.O., Ugol'kov V.L., Vorontsova N.I. Garnierite in nickel deposits of the Urals. *Lithol. Miner. Resources.* 2008. Vol. 43. P. 588—595. DOI: 10.1134/S0024490208060060.
6. Powder diffraction file (PDF), produced by the International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA.
7. Лазарева С.В., Селиванов Е.Н., Удоева Л.Ю., Гуляева Р.И. Термические свойства высокомагнезиальной никелевой руды Серовского месторождения. В сб.: *Современные металлические материалы и технологии: Тр. междунар. науч.-техн. конф. (г. Санкт-Петербург, 24—26 июня 2009 г.)*. СПб: Изд-во Политехнического ун-та, 2009. С. 177—182.
Lazareva S.V., Selivanov E.N., Udoyeva L.Yu., Gulyaeva R.I. Thermal properties of high-magnesium nickel ore of the Serovskoye deposit. In: Advanced metal materials and technologies: Proc. of the Intern. sci. and techn. conf. (Sankt-Peterburg, 24—26 June 2009). Sankt-Peterburg: Politechnical University, 2009. P. 177—182 (In Russ.).
8. Elliott R., Pickles C.A., Forster J. Thermodynamic of the reduction roasting of nickeliferous laterite ore. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2016. Vol. 4. P. 320—346. DOI: 10.4236/jmmce.2016.46028.
9. Pickles C.A., Forster J., Elliott R. Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction roasting of a nickeliferous limonitic laterite ore. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 65. P. 33—40. DOI: 10.1016/j.mineng.2014.05.006.
10. Selivanov E.N., Lazareva S.V., Udoyeva L.Y., Gulyaeva R.I. Structure and thermal transformations of hydrated magnesium silicates. *Defect Diffus. Forum.* 2011. Vol. 312—315. P. 708—712. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.312-315.708.
11. Rhamdhani M.A., Hayes P.C., Jak E. Nickel laterite. Part 1. Microstructure and phase characterisations during reduction roasting and leaching. *Miner. Process. Extract. Metall.* 2009. Vol. 118 (3). P. 129—145. DOI: 10.1179/174328509X431391.

12. *Хорошавин А.Г.* Форстерит. М.: Теплотехника, 2004. *Khoroshavin A.G.* Forsterite. Moscow: Teplo tekhnika, 2004 (In Russ.).
13. *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. *Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N.* Thermal analysis of minerals and rocks. Leningrad: Nedra, 1974 (In Russ.).
14. *Bunjaku A., Kekkonen M., Taskinen P., Holappa L.* Thermal behavior of hydrous nickel-magnesium silicates when heating up to 750 °C. *Miner. Process. Extract. Metall.* 2011. Vol. 120 (3). P. 139–146. DOI: 10.1179/1743285511Y.0000000011.
15. *Чернобровин В.П., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г., Лыкасов А.А., Сенин А.В., Толканов О.А.* Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд. Челябинск: ЮУрГУ, 2004. *Chernobrovin V.P., Pashkeev I.Yu., Mikhailov G.G., Lykasov A.A., Senin A.V., Tolkanov O.A.* Theoretical foundations of the processes of production of carbon ferrochromium from the Urals ores. Chelyabinsk: YuUrGU, 2004 (In Russ.).
16. *Zevgolis E., Zografidis C., Halikia I.* The reducibility of the Greek nickeliferous laterites: A review. *Miner. Process. Extract. Metall.* 2010. Vol. 119 (1). P. 9–17. DOI: 10.1179/174328509X431472.
17. *Tsuji H.* Behavior of reduction and growth of metal in smelting of saprolite Ni-ore in rotary kiln for production of ferro-nickel alloy. *ISIJ Int.* 2012. Vol. 52 (6). P. 1000–1009. DOI: 10.2355/isijinternational.52.1000.
18. *Bo Li, Hua Wang, Yonggang Wei.* The reduction of nickel from low-grade nickel laterite ore using a solid-state deoxidization method. *Miner. Eng.* 2011. Vol. 24. P. 1556–1562. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.08.006.
19. *Samouhos M., Taxiarchou M., Hutcheon R., Devlin E.* Microwave reduction of a nickeliferous laterite ore. *Miner. Eng.* 2012. Vol. 34. P. 19–29. DOI: 10.1016/j.mineng.2015.09.005.
20. *Song Chen, Shu-qiang Guo, Lan Jiang, Yu-ling Xu, Weizhong Ding.* Thermodynamic of selective reduction of laterite ore by reducing gases. *Trans. Nonfer. Met. Soc. China.* 2015. Vol. 25. P. 3133–3138. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63943-7.
21. *Utigard T., Bergman R.A.* Gaseous reduction of laterite ores. *Metall. Mater. Trans. B.* 1992. Vol. 23. P. 271–275.
22. *Yang J., Zhang G., Jahanshahi S., Ostrovski O.* Reduction of a garnieritic laterite ore by CO–CO₂ gas mixtures. In: *Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: 14-th Intern. Ferroalloys Congr. (Kiev, Ukraine, 31 May – 4 June 2015).* P. 518–527.
23. *Shiwei Zhou, Yonggang Wei, Bo Li, Hua Wang, Baozhong Ma, Chengyan Wang.* 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. DOI: 10.1007/s11663-015-0478-8.
24. *Emmanuel N. Zevgolis, Charalabos Zografidis, Theodora Perraki, Eammon Devlin.* Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. Vol. 100. P. 133–139. DOI: 10.1007/s10973-009-0198-x.

УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ТИТАНОМАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2019 г. **Н.А. Куленова, З.М. Ахметвалиева, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова**

Восточно-Казахстанский государственный технический университет (ВКГТУ) им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск, Респ. Казахстан

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

Статья поступила в редакцию 13.06.18 г., доработана 11.10.18 г., подписана в печать 15.10.18 г.

Приведены результаты исследований по утилизации сбросных стоков металлургического предприятия с использованием методов центрифугирования и вакуумной возгонки. Объектом изучения являлись промышленные стоки титаномагниевого производства. Исследовано влияние скорости вращения центрифуги, продолжительности, температуры и содержания твердого на процесс разделения промышленных стоков на жидкую (фугат) и твердую (осадок) фазы. Для оценки влияния каждого фактора проводили комплекс исследований, основанных на использовании методики многофакторного планирования эксперимента. Установлены оптимальные параметры центрифугирования: скорость вращения ротора – 3000 об/мин, продолжительность – 30 мин. В полученном растворе (фугате) содержание взвешенных веществ составило 195 мг/дм³, хлоридов – 26500 мг/дм³, сухого остатка – 39750 мг/дм³, что свидетельствует о его высокой минерализации и необходимости дальнейшей очистки. В лабораторных условиях показана целесообразность применения термического метода деминерализации фугатов с использованием роторного вакуумного испарителя. Определены оптимальные параметры процесса: $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{остат}} < 50\text{ мбар}$, $\tau = 30\text{ мин}$. Выход остатка после вакуумной возгонки – 6 % от массы фугата. В полученном конденсате не обнаружено взвешенных веществ, содержание хлоридов составило 50 мг/дм³. Предлагаемая технология утилизации промышленных стоков титаномагниевого производства будет способствовать созданию замкнутого цикла водоснабжения на предприятии. Остаток, полученный после вакуумной возгонки фугата, содержащий в основном хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, можно рекомендовать в качестве добавки для приготовления противогололедных материалов, а также буровых растворов и растворов для глушения скважин.

Ключевые слова: промышленные стоки, титаномагниевого производство, центрифуга, фугат, деминерализация, роторный вакуумный испаритель, конденсат.

Куленова Н.А. – канд. техн. наук, доцент, зав. науч.-произв. комплексом «Металлургия» ВКГТУ (070010, Респ. Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 19). E-mail: 3007kulenova53@gmail.com.

Ахметвалиева З.М. – PhD докторант ВКГТУ. E-mail: zakhmetyali@gmail.com.

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф. кафедры металлургии тяжелых цветных металлов (МТЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 17, оф. С-108). E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

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

Для цитирования: Куленова Н.А., Ахметвалиева З.М., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Утилизация промышленных стоков титаномагниевого производства. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 1. С. 25–33.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-25-33.

Kulenova N.A., Akhmetvalieva Z.M., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S.

Disposal of titanium-magnesium production industrial effluents

The results of a study on the disposal of waste discharge at the iron and steel works using centrifugation and vacuum sublimation methods are presented. The object of the study was industrial effluents of titanium-magnesium production. The influence of centrifuge rotation speed, duration, temperature and fraction of solid phase on the process of industrial effluent separation into liquid (fugate) and solid (sediment) phases is studied. A complex of studies based on the multifactor experiment design was carried out to evaluate the effect of each of these factors. Optimum centrifugation parameters were established: rotor speed – 3000 rpm and duration – 30 min. The obtained solution (fugate) contained 195 mg/dm³ of suspended matter, 26500 mg/dm³ of chlorides, 39750 mg/dm³ of dry residue, which indicates its high mineralization and the need for further purification. The expediency of a thermal method of fugate demineralization using a rotary vacuum evaporator was demonstrated in laboratory conditions. Optimum process parameters were determined: temperature 70 °C, residual pressure – less than 50 mbar, duration – 30 min. Residue yield after vacuum sublimation was 6 % of the fugate weight. No suspended substances were found in the obtained condensate, and chloride content was 50 mg/dm³. The proposed technology for the disposal of industrial effluents at titanium-magnesium production will facilitate forming a closed

water supply cycle at the enterprise. Residue obtained after the fugate vacuum sublimation containing mainly chlorides of alkali and alkaline earth metals can be recommended to use as an additive for the preparation of anti-ice materials, as well as drilling fluids and kill mud.

Keywords: industrial effluents, titanium-magnesium production, centrifuge, fugate, demineralization, rotary vacuum evaporator, condensate.

Kulnova N.A. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., head of research and production complex «Metallurgy» of East Kazakhstan State Technical University (EKSTU) n.a. D. Serikbayev (070010, Kazakhstan, Ust'-Kamenogorsk city, Serikbayev str., 19). E-mail: 3007kulnova53@gmail.com.

Akhmetvalieva Z.M. — PhD student of EKSTU. E-mail: zakhmetyali@gmail.com.

Mamyachenkov S.V. — Dr. Sci. (Tech.), prof. of Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals of Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg city, Mira str., 17, off. C-108). E-mail: svmamyachenkov@yandex.ru.

Anisimova O.S. — Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of Department of metallurgy of heavy non-ferrous metals of Ural Federal University. E-mail: osanis@mail.ru.

Citation: Kulnova N.A., Akhmetvalieva Z.M., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. Disposal of titanium-magnesium production industrial effluents. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 1. P. 25–33 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-25-33.

Введение

В процессе производства титана и магния образуется большое количество промышленных стоков (промстоков), оказывающих негативное влияние на окружающую среду. Согласно имеющейся в литературе информации, традиционными способами утилизации таких стоков являются реагентные, основанные на реакциях нейтрализации и осаждения [1–3].

В настоящее время промышленные стоки титаномагниевого производства поступают в искусственные сооружения — так называемые шламонакопители, где происходит их естественное отстаивание. Объем образующихся осадков достигает на некоторых титаномагневых производствах до 90 тыс. м³/год [3]. В процессе отстаивания промстоков образуется жидкая фаза, представляющая собой минерализованный раствор с рН = 2–13, содержащий хлориды и сульфаты различных металлов (Na, K, Ca, Mg, Al, Ti, Fe и др.). Содержание хлоридов в жидкой фазе промстоков достигает 20–40 г/дм³, что затрудняет дальнейшую их переработку и приносит значительный экологический ущерб.

Переполнение существующих шламонакопителей на титаномагневых производствах промышленными отходами срочно требует принятия мер по их утилизации [4]. Это приводит, как правило, к противоречию между экономикой производства и дополнительными затратами на решение экологических задач.

Поэтому оптимальным решением данной проблемы на первом этапе будут являться снижение

объемов образующихся отходов и обеспечение замкнутого водооборота на предприятии, что позволит при небольших затратах уменьшить экологическую нагрузку.

Довольно подробно исследованы различные способы деминерализации промышленных стоков титаномагниевого производства: ионообменные, мембранные и электрохимические [5–14]. Но ни один из этих методов не нашел практического применения. Для методов ионного обмена характерны высокая стоимость сорбентов и длительная водоподготовка, метод обратного осмоса отличают высокая стоимость и необходимость утилизации высококонцентрированных рассолов [13, 15–17]. Кроме того, применение того или иного метода ограничено содержанием солей в утилизируемых стоках.

Для очистки сильно минерализованных сточных вод, содержащих соли кальция, магния и др. предпочтительно использовать термические методы. Очищенную воду получают в основном путем ее испарения в специальных установках. В некоторых случаях применяют огневой метод, при котором сточные воды распыляют непосредственно в топочные горячие газы. При этом вода полностью испаряется, органические примеси сгорают, а минеральные вещества превращаются в твердые или расплавленные частицы, которые затем улавливаются.

Цель данной работы — снижение отрицательного воздействия отходов титаномагниевого производства на окружающую среду путем сокраще-

ния количества твердых отходов и утилизации жидкой части.

Для достижения поставленной цели был исследован процесс утилизации промышленных стоков титаномагниевого производства с использованием методов центрифугирования и выпаривания в вакууме при низких температурах до требований технологических норм оборотного водоснабжения с получением остатков в твердом виде, что удобно при их утилизации, транспортировке, а также при захоронении.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись промстоки титаномагниевого производства, направляемые в шламонакопители и представляющие собой пульпу темно-коричневого цвета с зеленоватым оттенком.

Отбор пробы промстоков осуществляли в соответствии с методическими указаниями по отбору проб для анализа сточных вод [18].

Химический и фазовый составы объекта исследования определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой «ISP-MS Agilent» (Agilent Technologies, США), рентгенофлуоресцентного спектрометра СРВ-1М (Техноаналит, Казахстан), растрового электронного микроскопа JSM-6390 LV (JEOL Ltd, Япония) с системой дисперсионного микроанализа (OXFORD Instruments Analytical Limited, Великобритания), рентгеновского дифрактометра «PANalytical X'Pert PRO» (PANalytical, Нидерланды). Сухой остаток, рН, содержание сульфатов и влажность анализировали с использованием стандартных методик измерения [18–22].

Промышленные стоки разделяли на твердые остатки и жидкую часть с помощью центрифуги ELMi CM-6M.01 (Elmi Ltd., Латвия). Твердый остаток I после 3-кратной промывки дистиллированной водой сушили при температуре $t = 100 \pm 110$ °С до постоянной массы и анализировали химический состав на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой. Изучали влияние скорости вращения центрифуги и времени на процесс разделения промстоков на жидкую (фугат) и твердую (остаток I) фазы.

Исследование процесса деминерализации промстоков титаномагниевого производства проводили на роторном вакуумном испарителе IKA-RV 10 (IKA®-Werke GmbH & Co. KG, Германия) при $t =$

50 ± 70 °С. Упаривание с помощью роторных (плочных) испарителей — наиболее эффективный способ удаления воды и растворителей при низких температурах. Колба с упариваемой жидкостью, вращающаяся в наклонном положении вокруг своей оси, присоединена к водяному холодильнику и источнику вакуума. При вращении колбы на ее внутренней поверхности постоянно образуется пленка жидкости, а внешняя поверхность равномерно нагревается на бане. В этих условиях перегрев и вскипание жидкости исключаются, а испарение, благодаря большой поверхности, протекает очень быстро.

На рис. 1 представлена схема проведения экспериментов по утилизации промышленных стоков титаномагниевого производства, включающая разделение стоков на твердую и жидкую фазы на центрифуге и деминерализацию полученного фугата на роторном вакуумном испарителе.

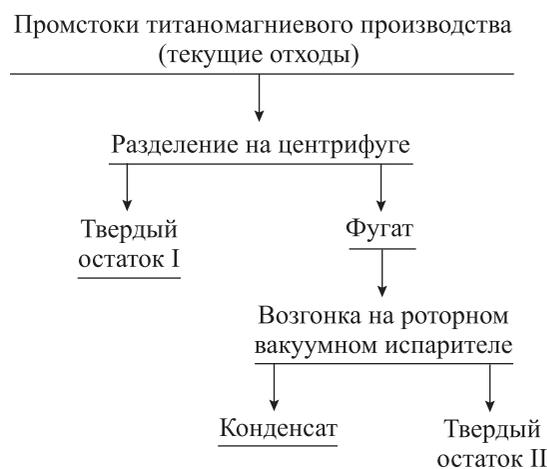


Рис. 1. Схема проведения экспериментов по утилизации промышленных стоков титаномагниевого производства

Результаты и их обсуждение

При исследовании выделения взвешенных веществ в промышленных стоках титаномагниевого производства под действием центробежных сил изучалось влияние скорости вращения центрифуги, продолжительности, температуры и доли твердой фазы в суспензии на процесс разделения промстоков на жидкую (фугат) и твердую (осадок) фазы. Для оценки влияния каждого из перечисленных факторов на степень отделения твердого остатка, содержащего Ti, V, Zr, Nb, Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, Cr,

Mn, Al, Na, K, Li, проводили комплекс исследований, основанных на использовании методики многофакторного планирования эксперимента. Для обработки полученных экспериментальных данных применены нелинейная множественная корреляция и формула М.М. Протодьяконова, которая в сочетании с матрицей планирования эксперимента позволила изучить влияние 4-х факторов на результаты исследований. Уровни варьируемых факторов представлены в табл. 1. Эффективность процесса центрифугирования оценивали на основании результатов анализа фугата и твердого остатка. Полученные результаты представлены в табл. 2.

С увеличением скорости и продолжительности центрифугирования наблюдалось снижение значений всех параметров отклика, при этом влажность твердого остатка с повышением скорости центрифугирования уменьшалась в 1,36 раза (рис. 2, а), при увеличении времени центрифугирования — в 1,04 раза (рис. 2, б).

Зависимость остальных показателей от изменения скорости и времени центрифугирования, температуры суспензии и доли твердой фазы в ней

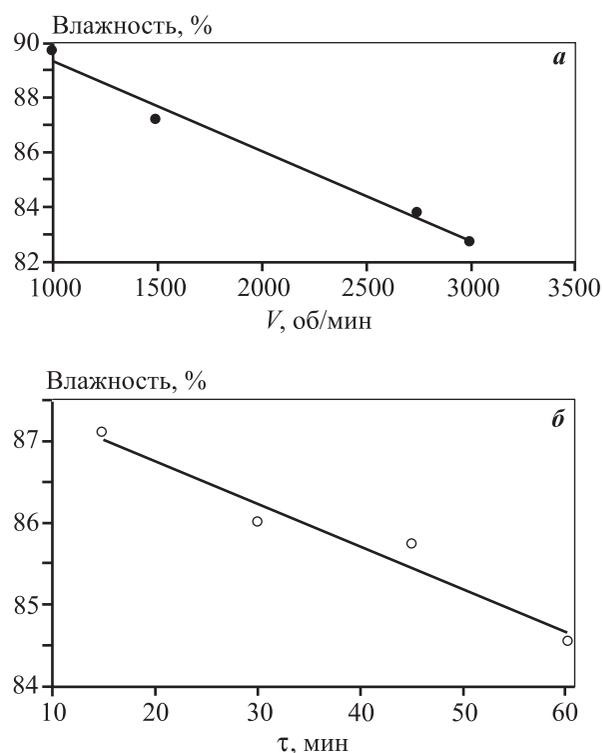


Рис. 2. Зависимость влажности остатка от скорости (а) и времени (б) центрифугирования

Таблица 1

Уровни факторов при оптимизации параметров центрифугирования текущих отходов

Номер фактора	Фактор	Уровень			
		1	2	3	4
1	Скорость вращения центрифуги, об/мин	1000	1500	2750	3000
2	Время центрифугирования, мин	15	30	45	60
3	Температура, °С	10	20	25	30
4	Доля твердой фазы в суспензии	14	20	33	50

Таблица 2

Результаты анализа фугата и твердого остатка после центрифугирования

№ эксперимента	pH	ω (H ₂ O), %	Содержание сухого остатка, мг/дм ³	№ эксперимента	pH	ω (H ₂ O), %	Содержание сухого остатка, мг/дм ³
1	7,30	91,87	36076	9	7,35	88,30	36054
2	7,31	86,04	23378	10	7,15	85,03	24581
3	7,26	82,55	25478	11	7,32	87,06	24978
4	7,18	82,13	28767	12	7,30	84,95	27591
5	7,31	90,60	38754	13	7,33	88,09	35370
6	7,33	90,35	24039	14	6,89	87,41	35856
7	7,24	82,94	26013	15	7,22	82,49	25106
8	7,28	82,10	26368	16	7,30	81,80	28319

Таблица 3

Коэффициент корреляции (R) и его значимость (t_R) для частных функций параметров отклика

Параметр отклика	R	t_R	Параметр отклика	R	t_R
pH	0,8449	2,86	Zn, мг/дм ³	0,8726	6,68
Влажность, %	0,8887	7,25	Fe, мг/дм ³	0,8707	6,63
Сухой остаток, мг/дм ³	0,8639	6,42	Cu, мг/дм ³	0,7357	4,06
Ti, мг/дм ³	0,8658	6,47	Cr, мг/дм ³	0,8270	5,50
V, мг/дм ³	0,8681	6,54	Mn, мг/дм ³	0,8392	5,77
Zr, мг/дм ³	0,8103	5,17	Al, мг/дм ³	0,8902	7,31
Nb, мг/дм ³	0,7980	4,95	Li, мг/дм ³	0,7585	4,36
Ca, мг/дм ³	0,8847	7,10	Na, мг/дм ³	0,6536	3,23
Mg, мг/дм ³	0,8639	6,42	K, мг/дм ³	0,6114	2,89

выражается линейными и полиномиальными зависимостями.

На основании выведенных обобщенных уравнений Протодьяконова для каждого параметра отклика рассчитаны значения коэффициента корреляции и его значимости (табл. 3).

Превышение t_R критического значения коэффициента Стьюдента (2,25) свидетельствует об адекватности обобщенных уравнений. По результатам анализа выведенных функций для каждого отклика выбраны оптимальные режимы процесса центрифугирования:

- скорость центрифугирования — 3000 об/мин;
- время центрифугирования — 30 мин;
- температура — 25 °С;
- доля твердой фазы в суспензии — 14 %.

При соблюдении данных условий влажность твердого остатка после центрифугирования составит 81,8 %. Для получения твердого остатка с влажностью 80 % при скорости центрифугирования 3000 об/мин, температуре суспензии 25 °С, содержании твердой фазы в суспензии 14 % продолжительность центрифугирования должна составить 44,5 мин, а при скорости центрифугирования 2750 об/мин — 48,3 мин. Качественный состав твердого остатка, полученного после центрифугирования, не зависит от режимов процесса.

Выведенные обобщенные уравнения представляют собой математические модели процесса центрифугирования и позволяют:

- исключить необходимость проведения повторных исследований при изменении хотя бы од-

ного из рассмотренных факторов в изученном или расширенном диапазонах;

— учитывать физический смысл процесса центрифугирования в частных зависимостях;

— адекватно прогнозировать процесс центрифугирования текущих отходов за пределами варьируемых уровней изученных факторов;

— прогнозировать изменение рассмотренных параметров отклика (pH, содержание сухого остатка фугата, влажность твердой фазы, содержания Ti, V, Zr, Nb, Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, Cr, Mn, Al, Na, K, Li в твердом остатке) при изменении факторов.

При скорости вращения ротора центрифуги 2500—3000 об/мин в течение 15—60 мин был получен прозрачный фугат, содержащий 160—200 мг/дм³ взвешенных веществ. Общее содержание мине-



Рис. 3. Внешний вид твердого остатка, полученного после центрифугирования промышленных стоков титаномагниевого производства

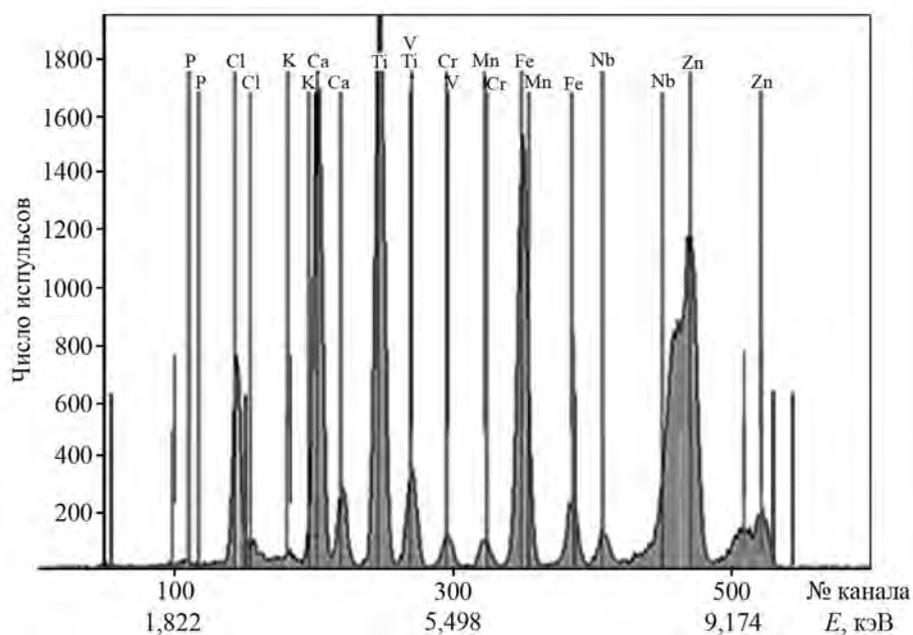
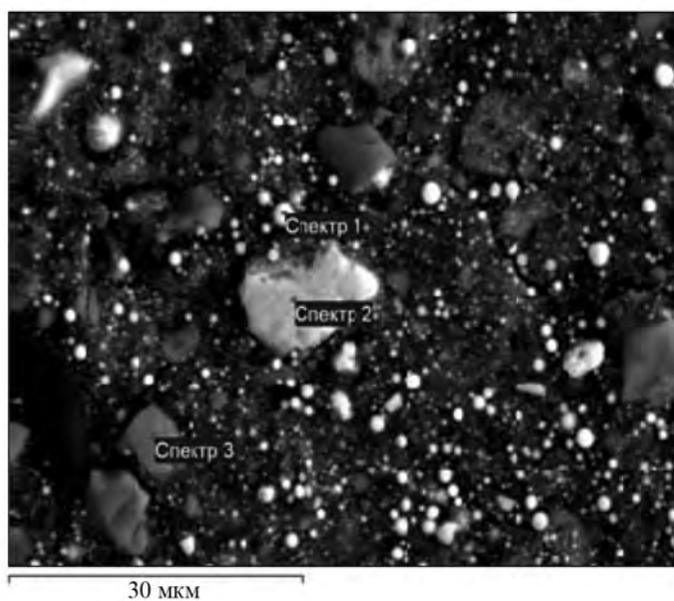


Рис. 4. Результаты качественного анализа образца твердой части промышленных стоков (остаток I)



Элемент, мас.%	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3
O	57,17	52,69	40,86
Mg	0,89	0,9	0,41
Al	2,33	2,19	0,94
Si	5,15	5,67	36,16
S	0,58	0,56	0,73
Cl	0,6	0,57	0,52
K	0,22	0,33	—
Ca	14,25	13,2	7,74
Ti	9,77	11,64	6,72
Cr	0,4	0,38	—
Mn	1,24	1,48	0,6
Fe	6,58	9,1	4,71
Zn	0,81	1,3	0,6
Итого	100	100	100

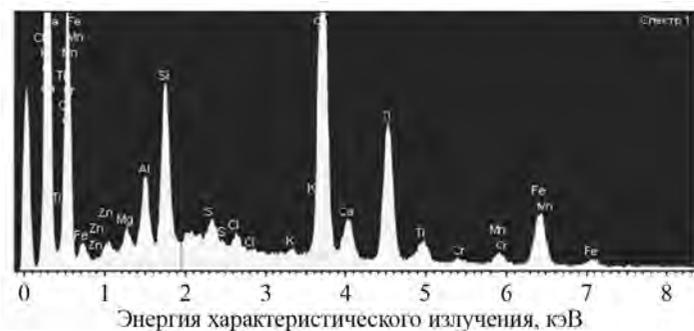


Рис. 5. Результаты анализа твердой части промышленных стоков (остаток I) на растровом электронном микроскопе

ральных и частично органических соединений (сухой остаток) составило 38000—40500 мг/дм³.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой минерализации фугата и необходимости его дальнейшей очистки.

Во всех случаях образовывались плотные пластилинообразные осадки темно-коричневого цвета, внешний вид которых представлен на рис. 3.

Полученные результаты исследований (см. рис. 4, 5) свидетельствуют о присутствии в твердом остатке, полученном после центрифугирования, следующих фаз: SiO₂, TiO₂, FeO, Ti₃O, VO₉, ZnCl₂, FeCl₂, ZnAl₂O₄, ZnFe₂O₄, Fe₂(SiO₄), CaCl₂, FeCl₃.

Химический фазовый анализ остатка I показал, что в нем содержится кремнезем (свободный — 2,29 %, связанный — 5,23 %), кальций (в виде хлорида — 8,17 %, карбоната — 12,14 %, сульфата, связанного с алюмосиликатом, — 2,6 %), оксид титана (IV) (в виде рутила — 2,75 %, ильменита — 2,83 %), железо (трехвалентное — 3,2 %, двухвалентное — менее 0,1 %), сера (сульфатная — 1,44 %).

Исследованиями по деминерализации фугатов, полученных после центрифугирования промышленных стоков титаномагниевого производства, методом термического обессоливания с использованием роторного вакуумного испарителя были выявлены оптимальные параметры процесса: $P < 50$ мбар, $t = 70$ °С, $\tau = 30$ мин.

В табл. 4 представлены результаты экспериментов по деминерализации фугатов с использованием роторного вакуумного испарителя при оптимальных условиях.

Конденсат, полученный при вакуумной возгонке фугатов, соответствовал техническим условиям «Вода промышленная оборотного водоснабжения» [3], мг/дм³: хлориды — не более 500 (в конденсате 50); сухой остаток — не более 2000

Таблица 4
Химический состав конденсата, полученного при вакуумной возгонке растворов (фугатов) после центрифугирования промстоков титаномагниевого производства ($P < 50$ мбар, $t = 70$ °С, $\tau = 30$ мин)

Компоненты	Содержание, мг/дм ³	
	в конденсате	в фугате
Ионы титана	0,010	0,410
Ионы кальция	0,041	263,2
Ионы железа (об.)	0,014	8,1
Ионы магния	0,013	814,7
Ионы натрия	0,083	430,5
Ионы калия	0,020	1498,4
Ионы алюминия	0,031	2,78
Хлориды	50	25600
Сухой остаток	100	39750
pH	6,95	6,5
Взвешенные вещества	—	195



Рис. 6. Внешний вид остатка, полученного при вакуумной возгонке фугата ($P < 50$ мбар, $t = 70$ °С, $\tau = 30$ мин)

Таблица 5
Материальный баланс процесса вакуумной возгонки фугатов (растворов), полученных после центрифугирования промышленных стоков титаномагниевого производства

Поступило			Получено		
Наименование	Количество		Наименование	Количество	
	г	%		г	%
Фугат	5000	100	Конденсат	4700	94,00
			Остаток II	296	5,92
			Невязка	4	0,08
Итого	5000	100	Итого	5000	100

(в конденсате 100); взвешенные вещества — не более 50 (в конденсате — н/о).

Остаток после вакуумной возгонки, внешний вид которого представлен на рис. 6, содержал в основном хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, мас. %: 80–82 CaCl₂, 10–11 MgCl₂, 5–6 NaCl, 4–5 KCl. Он может быть использован для приготовления буровых растворов.

Проведенные укрупненно-лабораторные испытания деминерализации фугата на вакуумном роторном испарителе показали, что выход остатка II составил ~6 % (см. табл. 5).

Заключение

В данной работе впервые исследован способ утилизации промышленных стоков титаномагниевого производства, включающий предварительное разделение стоков на центрифуге и последующее вакуумное испарение полученных фугатов.

Применение центрифугирования для разделения промышленных стоков позволяет уменьшить содержание в них взвешенных веществ в 3–4 раза. Полученные фугаты содержали, мг/дм³: 195 — взвешенные вещества, 26500 — хлориды, 39750 — сухой остаток. Это свидетельствует о высокой минерализации фугата и необходимости его дальнейшей очистки.

В лабораторных условиях показана целесообразность применения термического метода деминерализации промстоков титаномагниевого производства с использованием роторного вакуумного испарителя. Определены оптимальные параметры процесса: температура — 70 °С, остаточное давление — менее 50 мбар, продолжительность — 30 мин. В конденсате, полученном при вакуумной возгонке фугатов, не обнаружено взвешенных веществ, содержание хлоридов составило 50 мг/дм³. Предлагаемая технология утилизации промышленных стоков титаномагниевого производства будет способствовать созданию замкнутого цикла водоснабжения на предприятии. Остаток после вакуумной возгонки фугата содержал в основном хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, мас. %: 80–82 CaCl₂; 10–11 MgCl₂; 5–6 NaCl; 4–5 KCl. Выход остатка составил ~6 % от массы фугата. Проведенные исследования показали возможность получения промпродуктов, которые можно использовать в качестве добавки для приготовления противогололедных материалов, а

также буровых растворов и растворов для глушения скважин.

Литература/References

1. *Абрамов Д.С., Сандлер Р.А., Александровский С.В., Снежко Е.И., Кудрявский Ю.П., Бондарев С.Н., Голубев А.А., Гулякин А.И., Рудницкий М.Л., Скородумов В.А., Годун И.В., Вяткин И.П., Евсеев Н.К., Семянников Г.Г.* Способ переработки хлоридных отходов титанового производства: Пат. 959432 (РФ). 2000. *Abramov D.S., Sandler R.A., Aleksandrovskii S.V., Snezhko E.I., Kudryavskii Yu.P., Bondarev S.N., Golubev A.A., Gulyakin A.I., Rudnitskii M.L., Skorodumov V.A., Godun I.V., Vyatkin I.P., Evseev N.K., Semyannikov G.G.* A method of processing of chloride wastes of titanium production: Pat. 959432 (RF). 2000 (In Russ.).
2. *Кирьянов С.В., Сизиков И.А., Рзянкин С.А., Тетерин В.В., Бездоля И.Н.* Способ очистки сточных вод титаномагниевого производства: Заявка на изобретение 2006134806 (РФ). 2008. *Kir'yanov S.V., Sizikov I.A., Rzyankin S.A., Teterin V.V., Bezdolya I.N.* A method of sewage treatment of titanium-magnesium production: Application for invention 2006134806 (RF). 2008 (In Russ.).
3. *Ширинкина Е.С.* Ресурсосберегающая технология обезвреживания сточных вод титаномагниевого производства: Дис. ... канд. техн. наук. Пермь: Пермский гос. ун-т, 2009. *Shirinkina E.S.* Resource-saving technology of waste water decontamination of titanium-magnesium production: Dissertation of PhD. Perm': Perm' State University, 2009 (In Russ.).
4. Экологический кодекс Республики Казахстан от 9 января 2007 No. 212 (обновленный с изменениями на 01.01. 2018). *Ecological Code of the Republic of Kazakhstan dated January 9, 2007, No. 212 (updated with changes as of 01.01. 2018) (In Russ.).*
5. *Wijmans J.G., Baker R.W.* The solution-diffusion model: A review. *J. Membr. Sci.* 1995. Vol. 107 (1–2). P. 1–21.
6. *Hillis P.* Membrane technology in water and wastewater treatment. Great Britain: Royal Society of Chemistry, 2000.
7. *Hussein Abdel-Shafy.* Membrane technology for water and wastewater management and application in Egypt. *Egypt. J. Chem.* 2017. Vol. 60 (3). P. 347–360.
8. *Brunetti A., Macedonio F., Barbier G., Drioli E.* Membrane engineering for environmental protection and sustainable

- industrial growth: Options for water and gas treatment. *Sci. Centr. J. Environ. Eng. Res.* 2015. Vol. 20 (4). P. 307–328.
9. Dalwania M., Benes N., Bargeman G., Stamatialis D., Wessling M. Effect of pH on the performance of polyamide/polyacrylonitrile based thin film composite membranes. *J. Membr. Sci.* 2011. Vol. 372. P. 228–238.
 10. Nunes S., Peinemann K. Membrane technology in the chemical industry. Weinheim: Wiley VCH, 2001.
 11. Lan Ying Jiang. Membrane-based separations in metallurgy: Principles and applicat. Elsevier Science, 2017.
 12. Ngoc Lieu Le, Suzana P. Nunes. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. *J. Sustainable Mater. Technol.* 2016. Vol. 7. P. 1–28.
 13. Дорофеева Л.И. Разделение и очистка веществ мембранными, обменными и электрохимическими методами. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2008.
Dorofeeva L.I. Separation and purification of substances by membrane, exchange and electrochemical methods. Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo Politekhnikheskogo Universiteta, 2008 (In Russ.).
 14. Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R. Review of electro-assisted methods for water purification. *J. Desalination.* 1988. Vol. 115. P. 285–294.
 15. Cadotte J.E. Evolution of composite reverse osmosis membranes. In: *Materials science of synthetic membranes.* Washington DC: American Chemical Society, 1985. Vol. 269. P. 273–294.
 16. Malaeb L., Ayoub G. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *J. Desalination.* 2011. Vol. 267. P. 1–8.
 17. Ильин В.И. Разработка технологических решений по очистке промышленных сточных вод до предельно допустимых концентраций. *Экология пром. пр-ва.* 2011. No. 1. С. 66–68.
 18. Илин В.И. Development of technological solutions for purification of industrial wastewater to the maximum allowable concentrations. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva.* 2011. No. 1. P. 66–68 (In Russ.).
 19. Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод ПНД Ф 12.15.1-08 (утв. Федеральным центром анализа и оценки техногенного воздействия 18.04.2008).
Methodological instructions for sampling for the analysis of sewage water PND F 12.15.1-08 (approved by the Federal Centre for analysis and assessment of technogenic impact on April 18, 2008) (In Russ.).
 19. рН ФР.1.31.2007.03794. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений в водах потенциометрическим методом.
рН FR.1.31.2007.03794. Quantitative chemical analysis of water. The procedure for performing measurements in water by a potentiometric method (In Russ.).
 20. ГОСТ 26449.1-85. Сухой остаток. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод.
State standard 26449.1-85. The dry residue. Stationary distillation desalination plants. Methods for the chemical analysis of saline water (In Russ.).
 21. СТ РК 1015-2000. Сульфаты. Вода. Гравиметрический метод определения сульфатов в природных, сточных водах.
RK standard 1015-2000. Sulphates. Water. A graphical method for the determination of sulfates in natural wastewater (In Russ.).
 22. СТ РК 1496-2006. Хлорид-ионы. Вода сточная. Определение массовой концентрации хлоридов аргентометрическим методом.
RK standard 1496-2006. Chloride ions. Sewage water. Determination of the mass concentration of chlorides by the argentometric method (In Russ.).

КОРРОЗИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И ЧУГУНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НАД СОЛЕВЫМИ РАСПЛАВАМИ, ПРИМЕНЯЕМЫМИ В МАГНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2019 г. **И.М. Комелин, А.П. Лысенко, Д.С. Кондратьева**

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

Статья поступила в редакцию 28.04.18 г., доработана 26.09.18 г., подписана в печать 01.10.18 г.

Проведены коррозионные испытания чугуна СЧ15, стали 3 и стали 3 с алитированным покрытием в некоторых составах солевых расплавов систем $10\%MgCl_2-KCl-NaCl$ и $10\%MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ с концентрациями 10, 25 и 40 % $CaCl_2$, а также в расплаве $10MgCl_2-45\%KCl-20\%NaCl-25\%NaBr$ и в газовой фазе над этими расплавами при температуре 700 °С. Гравиметрическим методом найдены скорости коррозии металлических образцов. Химическим анализом поглощенных растворов определены концентрации примесей галогенидов и галогенводородов в продуваемом через реактор с расплавами и образцами воздухе. Показано, что алитированием углеродистой стали можно снизить скорость коррозии в газовой фазе над солевым расплавом в 5–70 раз. Рассмотрен механизм образования агрессивных по отношению к углеродистой стали и чугуну газов в атмосферном воздухе, контактирующем с солевым хлоридным расплавом. Выявлено ускорение образования хлорида водорода и хлора при взаимодействии солевого расплава с атмосферным воздухом под действием продуктов коррозии железа.

Ключевые слова: магний, солевые расплавы, гидролиз, хлорид водорода, хлор, сталь, чугун, скорость коррозии в газовой фазе.

Комелин И.М. – вед. инженер кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: komelin@mail.ru.

Лысенко А.П. – канд. техн. наук, доцент, профессор той же кафедры. E-mail: reikis@yandex.ru.

Кондратьева Д.С. – аспирант той же кафедры. E-mail: dkandrateva.92@mail.ru.

Для цитирования: Комелин И.М., Лысенко А.П., Кондратьева Д.С. Коррозия углеродистой стали и чугуна в газовой фазе над солевыми расплавами, применяемыми в магниевой промышленности. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 1. С. 34–49. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-34-49.

Komelin I.M., Lysenko A.P., Kondrat'eva D.S.

Corrosion of carbon steel and cast iron in gas phase above salt melts used in magnesium industry

Corrosion tests of SCh15 cast iron, Steel 3 and Steel 3 with aluminized coating in some compositions of $10\%MgCl_2-KCl-NaCl$ and $10\%MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ salt melts with 10 %, 25 % and 40 % $CaCl_2$ concentrations, and also in $10MgCl_2-45\%KCl-20\%NaCl-25\%NaBr$ melt, and in the gas phase above these melts at 700 °C. A gravimetric method was used to determine corrosion rates of metal samples. Chemical analysis of absorption solutions was used to determine concentrations of halide and hydrogen halide impurities in air blown through the reactor with melts and samples. It was shown that carbon steel aluminizing can reduce the corrosion rate in the gas phase over the salt melt by a factor of 5 to 70. The formation mechanism of gases aggressive in relation to carbon steel and cast iron in atmospheric air in contact with salt chloride melt was considered. Accelerated hydrogen chloride and chlorine formation during the salt melt interaction with atmospheric air under the influence of iron corrosion products was found.

Keywords: magnesium, salt melts, hydrolysis, hydrogen chloride, chlorine, steel, cast iron, corrosion rate in the gas phase.

Komelin I.M. – leading engineer of the Department of non-ferrous metals and gold, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: komelin@mail.ru.

Lysenko A.P. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., professor of the Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: reikis@yandex.ru.

Kondrat'eva D.S. – postgraduate student of the Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: dkandrateva.92@mail.ru.

Citation: Komelin I.M., Lysenko A.P., Kondrat'eva D.S. Corrosion of carbon steel and cast iron in gas phase above salt melts used in magnesium industry. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 1. P. 34–49 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-34-49.

Введение

В производстве магния и его сплавов солевые расплавы используются в электролизерах, хлораторе карналлита, печи для плавки обезвоженного карналлита (печи СКН), печи непрерывного рафинирования (ПНР) магния-сырца, миксере для отстаивания шламоэлектролитной смеси (ШЭС), солевой или тигельной печах для промывки инструмента и вакуумных ковшей. Для работы с солевыми расплавами также применяются ковши (наливные и вакуумные), насосы и трубопроводы, грейферы, тигли для плавки флюсов, магниевых сплавов, лигатур и магниевых ломов. Металлические части этого оборудования контактируют с расплавленными хлоридами щелочных и щелочно-земельных металлов, с расплавленным магнием, покрытым слоем расплавленного флюса, а в газовой фазе — с воздухом и продуктами гидролиза и окисления компонентов солевых расплавов — хлором и хлоридом водорода, а в случае использования бромидов в составе солевых расплавов — бромом и бромидом водорода. В хлораторе карналлита, печи СКН и миксере ШЭС применяются стальные погружные электроды, интенсивно корродирующие в газовой фазе над солевым расплавом [1]. На некоторых заводах используются солевые печи для плавки твердого магния и его сплавов (чушкового Mg или ломов). Во всех печах интенсивному коррозионному воздействию подвергаются металлические части перекрытия и крышек люков в перекрытии, термopарные чехлы и детали контактных уровнемеров.

Для рафинирования электролитического магния-сырца предназначены солевые электрические печи-миксеры ПНР вместимостью 30—50 т жидкого магния. Конструкции ПНР бывают колокольные и кольцевые. В колокольных — жидкий магний находится внутри стального колокола, в кольцевых — в подсводовом пространстве вокруг центральной солевой шахты в слое над солевым расплавом.

На БТМК (Березниковском титаномагниевом комбинате) используют колокольную ПНР, на УКТМК и ЗТМК (соответственно Усть-Каменогорском и Запорожском титаномагниевых комбинатах) — ПНР кольцевого типа с центральной солевой шахтой, предназначенной для чистки печи от шлама. Внутри шахты нет магния, только солевая расплав. Те небольшие количества маг-

ния, попадающие в шахту при чистке печи грейфером, удаляются после чистки вручную специальным ковшом. Магний находится в кольцевом внутреннем пространстве вокруг шахты. Именно из-за сквозного коррозионного разрушения шахты над максимальным уровнем расплава приходится останавливать печи на капитальный ремонт в случае стационарного исполнения шахты. Для обеспечения возможности замены шахты без прекращения работы печи на длительный срок на ЗТМК эксплуатируют съемную центральную солевую шахту, подвешенную на перекрытии (рис. 1).

В конструкции колокольной ПНР в газовой фазе над солевым расплавом работают трубы для слива магния-сырца и выборки рафинированного магния. Перекрытие с люками для чистки электродов и центральный люк, термopарные чехлы, трубы для слива и выборки магния, контактный уровнемер расположены в газовой фазе над солевым расплавом без магния. Магний находится в колоколе под аргоном. Колокол полностью погружен в расплав и практически не корродирует. Зато перекрытие и все вышеперечисленные детали, расположенные в газовой фазе над солевым расплавом, приходят в негодность очень быстро. Срок службы ПНР всех конструкций не превышает 3 года из-за разрушения перекрытия вследствие коррозии его металлических частей и арматуры, приводящей к выкрашива-



Рис. 1. Центральная солевая шахта ПНР кольцевого типа после 3-х месяцев эксплуатации (сталь 20, толщина стенок 40 мм)

Сфотографировано после чистки печи от шлама грейфером. Видны сквозные отверстия в зоне, работающей выше максимального уровня расплава

нию огнеупорного бетона с внутренней стороны перекрытия.

Коррозионное воздействие солевых расплавов на стальные или чугунные детали оборудования, полностью погруженные в расплав, незначительно. Как правило, печи и другое оборудование приходится заменять или ремонтировать вследствие коррозионного разрушения их частей, находящихся в газовой фазе над расплавом и, особенно, в зоне ватерлинии. Когда жидкая фаза — солевой хлоридный расплав, а газовая фаза — атмосферный воздух, то продуктами их взаимодействия являются хлорид водорода и хлор. В каждой из этих фаз на достаточном удалении от границы раздела скорость коррозии металлов невысока, в то время как на границе раздела фаз и в газовой фазе на небольшом удалении от расплава она увеличивается в 100 и даже 1000 раз. Несмотря на это, исследованиям коррозионных процессов в жидкой фазе посвящено большое количество работ, а в газовой фазе — таковых единицы [2—5].

О том, что наибольшему коррозионному разрушению подвергаются части металлических конструкций, расположенные на границе раздела «расплав—газовая фаза» (магний—воздух, солевой расплав—воздух), сообщалось в работе [5].

Учитывая определяющую роль в коррозионном разрушении оборудования именно газовой фазы, объектом исследований была выбрана скорость коррозии металлических материалов, применяющихся в конструкциях солевых печей для рафинирования магния, работающих в газовых фазах над солевыми хлоридными расплавами. Одновременно скорость коррозии выбранных металлов была измерена в этих же расплавах при полном погружении образцов. Составы солевых расплавов для исследования были выбраны исходя из использующихся в настоящее время систем $MgCl_2-KCl-NaCl$ и $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ [6—8] и возможных к применению при переходе на электролиз магния в электролизерах с биполярными электродами (с повышенным содержанием хлорида кальция), а также в печах ПНР и в современных составах флюсов, содержащих бромид натрия [9—13]. Для определения состава газовой фазы над солевыми расплавами были проведены измерения концентраций хлорида водорода и хлора, а также бромида водорода и брома, выделяемых поверхностью расплавов при продувке над ними влажного воздуха в результате реакций гидролиза и окисления хлоридов и бромидов.

1. Обзор литературы

1.1. Некоторые закономерности коррозионного воздействия солевых хлоридных расплавов на металлы

В работах [14—19] рассмотрен механизм коррозионного разрушения металлов в расплавах хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов. Отмечено, что скорость коррозии металлов в ряду расплавов $LiCl-NaCl-KCl-CsCl$ возрастает, а в ряду расплавов хлоридов щелочно-земельных металлов $MgCl_2-CaCl_2-SrCl_2-BaCl_2$ — убывает.

Понижение скорости растворения железа в ряду расплавов $Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Na^+ \rightarrow Ba^{2+}$ объяснено в [15] уменьшением поляризационных свойств в указанном ряду катионов, вследствие чего снижается степень гидролиза соответствующих хлоридов. В работе [16] определена скорость коррозии стали 3 в расплавленных хлоридах щелочных и щелочно-земельных металлов при $t = 850$ °С. Для расплава хлорида калия и расплавов хлоридов эквимольного состава она составила, г/(м²·ч): 2,7 (KCl); 0,7 (KCl—NaCl); 0,9 (BaCl₂—KCl); 0,0 (CaCl₂—KCl); 11,3 (MgCl₂—KCl). Повышенная скорость коррозии в расплавленном карналлите (MgCl₂—KCl) объяснена трудностью удаления следов влаги методом вакуумирования.

Зависимость скорости коррозии в солевых расплавах от растворимости в них хлорида водорода установлена авторами [17]. Так, скорость коррозии железа в расплавленном хлориде калия, насыщенном хлористым водородом, в 2 раза выше,

Таблица 1
Растворимость HCl (R_{HCl}) и ее зависимость от температуры (t) в индивидуальных расплавленных солях и эквимольной смеси KCl—NaCl

Соль	$R_{HCl} \cdot 10^7$, моль/(см ³ ·атм), в зависимости от t , °С	$R_{HCl} \cdot 10^7$, моль/(см ³ ·атм)	
		850 °С	1000 °С
MgCl ₂	$R_{HCl} = -0,4779t + 853,37$	447,155	375,47
KCl	$R_{HCl} = -0,012t + 45,393$	35,193	33,393
KCl—NaCl	$R_{HCl} = -0,023t + 37,77$	18,22	14,77
NaCl	$R_{HCl} = 0,011t + 3,8334$	13,1834	14,8334
CaCl ₂	$R_{HCl} = 0,0085t - 4,056$	3,169	4,444
BaCl ₂	$R_{HCl} = 0,0059t - 4,1551$	—	1,7449

чем в расплавленном хлориде натрия при тех же условиях (насыщение HCl и температура). Такая разница в величине скорости коррозии объясняется различной растворимостью хлорида водорода в расплавах.

Растворимость HCl и ее зависимость от температуры [18–24] в индивидуальных расплавленных солях, используемых в магниевой промышленности, показаны в табл. 1.

1.2. Коррозионное воздействие атмосферного воздуха с примесью хлора и хлорида водорода на углеродистую сталь и чугун

Процесс коррозии сталей в воздухе с примесью HCl, Cl₂ и паров воды изучали авторы [4]. Результаты представлены на рис. 2.

Было определено [4], что в атмосфере воздуха с добавками паров воды, хлористого водорода и хлора (наиболее близкой к изучаемым в настоящей работе условиям):

1) скорость коррозии всех исследованных металлических материалов резко возрастает с увеличением температуры;

2) при $t = 500$ °С скорость коррозии углеродистой стали почти не изменяется при повышении концентрации HCl с 0,63 до 3,07 об.% и с одновременным увеличением концентрации паров воды с 2,5 до 15,5 об.%, а в присутствии хлора — несколько возрастает;

3) в изученном авторами [4] интервале концентраций HCl в воздухе величина v_k не зависит от присутствия паров воды;

4) резкое ухудшение коррозионной стойкости углеродистой стали и чугуна при $t = 600$ °С объяс-

няется началом энергичного взаимодействия HCl с образующимися на поверхности испытанных образцов металлов оксидами;

5) разрушение пленок при $t = 600$ °С и, как следствие, резкое ухудшение коррозионной стойкости углеродистой стали и чугуна, по-видимому, связаны с началом энергичного взаимодействия хлорида водорода с оксидами. Хорошую стойкость хромоникелевой стали при этой температуре можно объяснить защитным действием образующейся пленки NiCl₂. Однако при $t = 700$ °С скорость коррозии нержавеющей стали резко увеличивается.

Известна также работа по исследованию скорости коррозии металлов в газовой фазе над соевыми расплавами магниевого производства [25]. В ней изучалось влияние условий работы отдельных узлов печи непрерывного рафинирования магния, в основном колокола и чехлов термодар, на ее продолжительность работы. Испытания печи проводили в 3 периода длительностью соответственно 30, 43 и 62 дней.

Второй период (43 дня) характерен самым высоким содержанием хлористого магния в электролите (пусковой период — 42,2 % MgCl₂; рабочий период — 23,2 % MgCl₂). В последующих испытаниях содержание MgCl₂ в солевом расплаве было снижено до 19 % в пусковой период и до 13 % — в рабочий.

В результате проведения испытаний были сделаны выводы о том, что стойкость металлических деталей печи, работающих в зоне электролит—газ, очень сильно зависит от содержания MgCl₂. Металлические детали и части конструкций, полностью погруженные в электролит, интенсивной коррозии не подвергаются и могут быть изготовлены из стали 3.

Имеющихся данных о коррозионной стойкости углеродистой стали и чугуна, испытываемых в газовой фазе над соевыми хлоридными расплавами, контактирующими с атмосферным воздухом, содержащим газообразные продукты гидролиза и окисления хлорида магния, пары солей и влагу воздуха при $t = 700$ °С, недостаточно даже для ориентировочного расчета срока службы деталей, изготовленных из этих материалов.

Для защиты от газовой коррозии металлов наиболее часто применяют защитные покрытия. В целях предотвращения их отслаивания от малоуглеродистых сталей разработаны различные варианты термодиффузионного нанесения алюминиевого, хромового или кремниевого слоев.

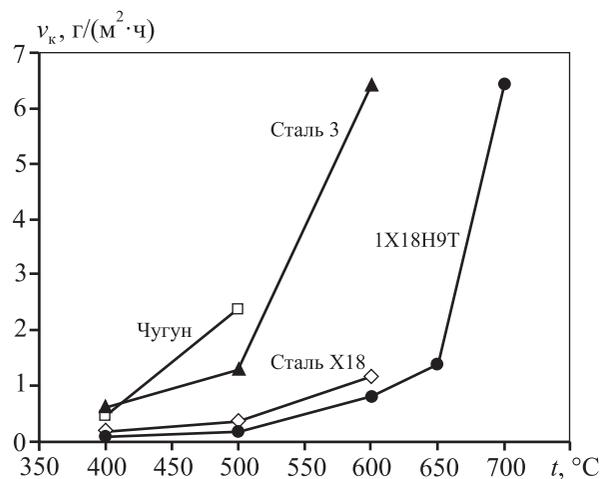


Рис. 2. Скорость коррозии (v_k) металлов в воздухе, содержащем 0,63 об.% HCl и 2,5 об.% H₂O

Для проверки эффективности защиты от коррозии нами был выбран вариант покрытия, создаваемого нанесением слоя алюминия с последующей термообработкой при $t = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 ч (алитирование). Такая обработка позволяет получить плотный диффузионный слой $\text{Fe—FeAl—Al}_2\text{O}_3$ на наружной поверхности стального элемента. Этот диффузионный слой, в частности его часть, состоящая из $\text{FeAl—Al}_2\text{O}_3$, является инертным, прочным и равномерным, обеспечивает отличную защиту стальных элементов от коррозии при повышенных температурах и значительном содержании хлористого водорода в атмосфере. Одна из целей настоящей работы — испытать такое защитное покрытие в указанных выше условиях. Далее такое защитное покрытие будем называть алитированным.

2. Методики исследований

В данной работе ставилась задача исследования состава газовой среды над солевыми расплавами при продувке над поверхностью расплава влажного воздуха и изучения скорости коррозии металлических образцов в аналогичных условиях с контролем состава газовой фазы над расплавом.

2.1. Методика приготовления солевых расплавов

Сплавы солей для исследований готовились по методике, опубликованной в [26]. Использовались следующие соли:

- бария хлорид Ч (ГОСТ 4108-72);
- кальция хлорид безводный Ч (ТУ 6-09-47) (Кирово-Чепецкий химкомбинат, Кировская обл.), основное вещество — не менее 97,0 %;
- магния хлорид безводный титанового производства, 99,5 % MgCl_2 ;
- калия хлорид Ч (ГОСТ 4234-77);
- натрия хлорид Ч (ГОСТ 4233-77);
- натрия бромид, $\text{NaBr} > 99,5\%$ (Dead Sea Magnesium Ltd, Израиль).

Навески солей загружали в кварцевый стакан, расплавляли и нагревали до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этой температуре расплав барботировали хлоридом водорода 40 мин. Далее отстаивали расплав 30 мин и сливали прозрачный расплав без видимых частиц осадка в кварцевую изложницу. Придонную часть расплава с осадком выливали отдельно и выбрасывали. Приготовленный таким образом сплав солей использовали для опытов по определению состава газовой фазы над расплавом и коррозионных ис-

пытаний металлических образцов в газовой фазе над расплавом и в расплаве.

2.2. Методика изучения состава газовой фазы над расплавами без металлических образцов

Воздух из технической сети после редуцирования подвергался сначала осушке в поглотителях с фосфорным ангидридом (P_2O_5), а затем увлажнению в термостатированном барботере с насыщенным раствором хлорида калия. Влажность воздуха, получаемая в установке увлажнения, составила 19 г/м^3 (82,6 отн.% при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для контроля влажности воздуха применяли гигрометр «Testo 454» (Testo SE & Co. KGaA, Германия) с точностью $\pm 2\%$ относительной влажности.

В работе использовали кварцевый стакан (наружный диаметр — 105 мм, толщина стенки — 1,5 мм, высота — 750 мм) из прозрачного кварцевого стекла (в дальнейшем — реактор), в котором выполняли плавление предварительно приготовленных сплавов солей, проводили опыты по гидролизу солей и коррозионные испытания металлических образцов.

Заранее приготовленный сплав солей заданного состава массой 950 г расплавлялся в реакторе, установленном в шахтную печь. Для опытов с бромсодержащим расплавом внутри кварцевого реактора размещался тигель из стеклоуглерода марки SIGRADUR[®]G диаметром 90 мм и высотой 200 мм, в котором происходило плавление солей. Реактор с расплавом закрывался резиновой пробкой с проходящими через нее кварцевыми трубками для ввода и вывода газов и термопарным чехлом. Выходной конец трубки для ввода газов располагался на расстоянии 15 мм от поверхности расплава, а термопарный чехол с хромель-алюмелевой термопарой погружался в расплав. Температура расплава поддерживалась автоматически с помощью тиристорного регулятора силы тока по сигналу от термопары, измерительный спай которой находился в расплаве. Через реактор с расплавом продувался увлажненный воздух с постоянным расходом ($2,061\text{ л/мин}$), контролируемым по ротаметру РС-3а, и постоянной влажностью (19 г/м^3), достигаемой путем предварительной осушки воздуха в поглотителях с фосфорным ангидридом (P_2O_5) с последующим увлажнением в термостатированном барботере с насыщенным раствором хлорида калия. Продувка увлажненного воздуха через реактор проводилась в течение 6 ч.

Выходящие из реактора газы пропускались сначала через охлаждаемый во льду конденсатор, а затем через поглотитель хлора (барботер с раствором KI) и 3 поглотителя с раствором KOH. Собирающийся за время опыта в конденсаторе раствор соляной кислоты выливался в поглотительный раствор KOH. В опытах с расплавами, содержащими бромид натрия, конденсат HBr сливался (с помощью делительной воронки) в раствор KOH, а конденсат элементарного Br₂ — в поглотительный раствор KI.

После проведения опыта объединенную пробу поглотительного раствора KOH титровали кислотой и определяли остаточную концентрацию KOH. Поглотительный раствор KI титровали раствором Na₂S₂O₃ (в качестве индикатора использовали крахмал) для оценки концентрации I₂, а также раствором щелочи (NaOH) с универсальным индикатором (60 % метиловый красный + 40 % метиловый голубой) для определения концентрации хлорида водорода.

По результатам химического анализа поглотительных растворов до и после опыта устанавливали массы уловленного хлора или брома и хлорида водорода или бромида водорода, по которым рассчитывали соответствующие концентрации в газовой фазе над расплавом:

$$C = M/V \text{ [г/м}^3\text{]},$$

где M — масса уловленного хлора, брома, хлорида или бромида водорода, г; V — объем воздуха, продутый через реактор, м³.

2.3. Методика коррозионных испытаний

Для исследований были выбраны следующие материалы: углеродистая сталь марки Ст. 3, чугун СЧ15 и углеродистая сталь Ст. 3 с алитированным покрытием. Состав стали и чугуна приведен в табл. 2.

Методом алитирования были приготовлены три вида образцов стали с толщиной защитного слоя 0,2, 0,5 и 1,0 мм.

Взвешивание образцов выполняли с помощью весов с точностью взвешивания $\pm 0,0001$ г.

Для опытов использовали кварцевый стакан $\varnothing 105 \times 750 \times 1,5$ мм из прозрачного кварцевого стекла (в дальнейшем — реактор), в котором осуществляли плавление солей и коррозионные испытания образцов. Для расплава с бромидом натрия внутрь реактора вставлялся тигель $\varnothing 98 \times 200$ мм из стеклоуглерода.

Температуру расплава измеряли потенциометром КСП4 в комплекте с термопарой ХА. Диапазон измерения температур был 0—1100 °С, основная погрешность прибора $\pm 0,5$ %.

Концентрации веществ в выходящих из реактора газах определялись так же, как в п. 2.2.

Скорость коррозии образцов каждого исследуемого конструкционного материала оценивали гравиметрическим методом [27]. В экспериментах рассматривали два различных варианта расположения образцов в реакторе:

- в газовой фазе над расплавом на расстоянии 25 мм от его поверхности (рис. 3);
- при полном погружении в расплав.

Температуру расплавов поддерживали на уровне 700 ± 5 °С. Время испытаний — 6 ч.

Образцы были изготовлены одинакового размера 30×55 мм: стальные — из одного листа стали толщиной 1,5 мм, чугунные — из одной отливки толщиной 10 мм. В образцах, предназначенных для испытаний в воздухе над расплавом, просверливались отверстия $\varnothing 6$ мм на расстоянии 8 мм от края образца.

Образцы перед каждым опытом шлифовали шлифовальной бумагой (сначала грубой, затем мелкой) до получения гладкой поверхности. Все они (за исключением образцов углеродистой стали с защитным покрытием, которые не шлифовали) имели одинаковую шероховатость поверхности. Затем выполняли клеймение образцов и измерение геометрических размеров штангенциркулем с точностью измерения $\pm 0,05$ мм. Каждый размер измеряли в 3 различных точках с точностью до 0,05 мм и брали средний результат для расчета площади поверхности каждого образца. Непосредственно перед началом опыта образцы промывали

Таблица 2

Химический состав, %, образцов стали и чугуна

Материал	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	As	Fe _{ост}
Ст. 3	0,18	0,57	0,11	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08	98,07
Чугун СЧ15	3,60	0,65	2,20	0,20	0,15	—	—	—	—	93,20

сначала горячим содовым раствором, затем горячей водой и ополаскивали дистиллированной водой, после чего высушивали (при $t = 60\pm 80^\circ\text{C}$), охлаждали и взвешивали с точностью до 0,0001 г.

Для предотвращения электрического контакта между образцами в газовой фазе они подвешивались на кварцевой трубке $\varnothing 5,8$ мм, сквозь которую была пропущена нихромовая проволока $\varnothing 1,5$ мм (см. рис. 3). Между образцами на кварцевую трубку надевались кварцевые бусы $\varnothing 8$ мм длиной 10 мм.

Подготовленная таким образом подвеска с образцами подвешивалась на крючок, приваренный на термопарном чехле. Затем нихромовую проволоку изгибали таким образом, чтобы образцы не касались стенок реактора, термопарного чехла или трубки для ввода воздуха. При отработке методики было выяснено, что для получения удовлетворительной сходимости результатов параллельных опытов допуск при определении расстояния от поверхности расплава до нижнего края образцов не должен превышать ± 1 мм. То есть необходимо очень тщательное измерение уровня расплава и длины подвески при размещении образцов. На практике уровень расплава ($t = 700^\circ\text{C}$) измерялся путем кратковременного погружения в него термопарного чехла (на реактор с расплавом устанавливалась резиновая пробка с чехлом). При этом на чехле намерзал слой солевого расплава, указывающий уровень расплава. После этого тщательно регулировалась длина подвески образцов таким об-

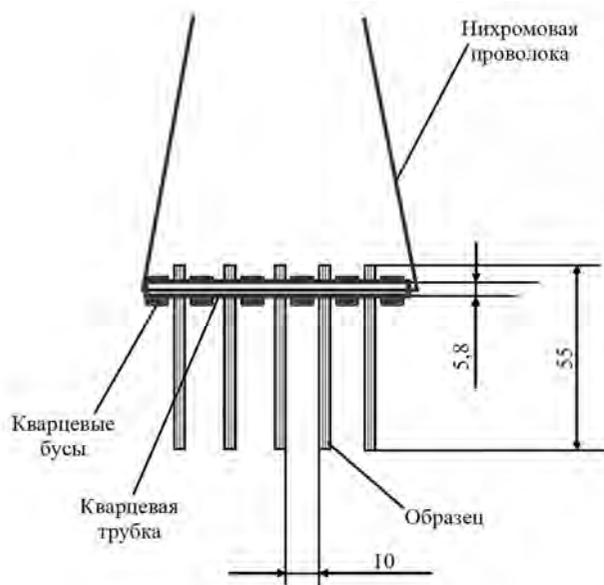


Рис. 3. Подвеска образцов для коррозионных испытаний в газовой фазе над расплавом

разом, чтобы расстояние от поверхности расплава до нижнего края образцов составляло 25 ± 1 мм.

После проведения испытаний подвеску с образцами извлекали из реактора и сразу, пока они не остыли, очищали их от продуктов коррозии (окалины, пропитанной расплавленными хлоридами), которые в горячем состоянии очень легко отделялись (при легком прикосновении ножа или постукивании образцов об изложницу). После очистки образцы промывали обильным количеством водопроводной воды, обваливали в порошке соды (Na_2CO_3) и шлифовали губкой с содой для удаления остатков окалины и нейтрализации следов сильно гигроскопичных хлоридов (таких, как FeCl_2 , FeCl_3 , MgCl_2 , CaCl_2). После этого образцы промывали водопроводной водой, ополаскивали дистиллированной водой и высушивали при $t = 60\pm 80^\circ\text{C}$. Высушенные образцы взвешивали.

Расположение образцов при испытании в реакторе показано на рис. 4. В расплаве образцы устанавливались на подставке из кварцевой трубки в прорезанные для них пазы. Подставка с образцами погружалась в расплав длинными (1000 мм) клещами, которые после прогрева (во избежание примерзания к ним образцов) извлекались.

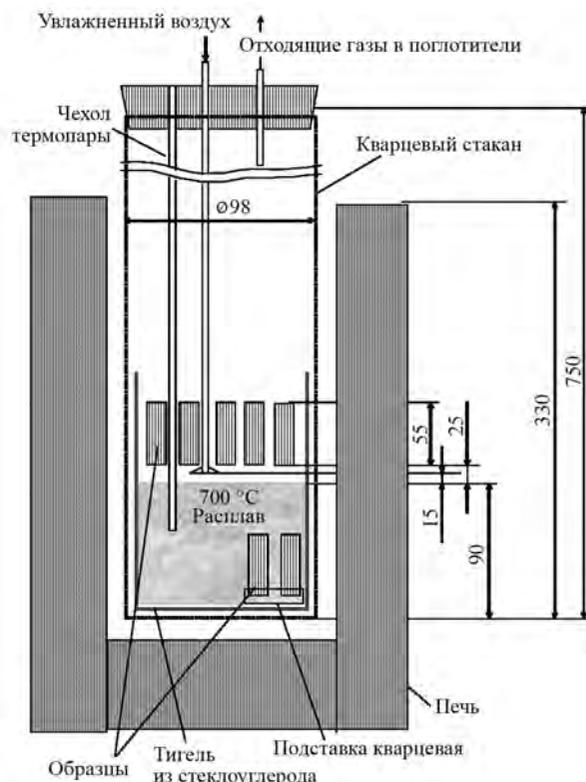


Рис. 4. Схема размещения образцов в реакторе при коррозионных испытаниях стали и чугуна

В каждом опыте испытывалось по 5 образцов неалитированной стали в газовой фазе и по 2 образца этой стали в расплаве, а также по 2 образца чугуна и алитированной стали в газовой фазе и в расплаве. Для определения воспроизводимости получаемых значений скорости коррозии большая часть опытов проведена по 2–3 раза. Сходимость результатов повторных и параллельных (в одном опыте) измерений v_k в газовой фазе составила максимально $\pm 25\%$, в среднем $\pm 15\%$, а в расплавах этот показатель равен $\pm 5\%$. Так как значения скорости коррозии алитированных образцов (параллельных — в одном опыте) были близки (± 5 отн.%), независимо от толщины покрытия, то для них в табл. 3 приводятся результаты v_k без ука-

зания толщины покрытия. В разд. 3 представлены средние значения v_k по всем испытанным образцам. Из-за нехватки материала для изготовления образцов, особенно алитированной стали, в некоторые составы расплавов загружались только образцы из стали 3 и чугуна.

3. Результаты коррозионных испытаний в лабораторных условиях

В табл. 3 представлены составы солевых расплавов, содержание HCl и Cl₂ в газовой фазе над расплавами при продувке над ними увлажненного воздуха (19 г/м³) с расходом 2,0614 л/мин в течение 6 ч при 700 °С, результаты определения состава га-

Таблица 3
Составы солевых расплавов, содержание HCl и Cl₂ в выходящих из реактора газах при 700 °С и результаты коррозионных испытаний образцов, полностью погруженных в расплав, а также находящихся в газовой фазе над расплавом

Состав расплава, мас. %				Содержание в газовой фазе без металлических образцов, г/м ³		Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)						Содержание в газовой фазе при коррозионных испытаниях, г/м ³	
				HCl	Cl ₂	Сталь 3		Чугун СЧ15		Сталь 3 алитированная		HCl	Cl ₂
MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂			Газовая фаза	Расплав	Газовая фаза	Расплав	Газовая фаза	Расплав		
Влажный воздух 19 г _{H₂O} /м ³				—	—	15,5	—	10,4	—	1,6	—	—	—
0	56	44	0	1,64	0,00	42,0	1,1	18,1	1,4	—	—	0,40	0,22
5	55	40	0	3,70	0,04	82,5	1,9	49,5	—	—	—	3,93	0,45
10	60	30	0	5,95	0,16	122,8	3,2	76,7	1,1	3,1	27,4	6,50	1,10
15	60	25	0	9,13	0,26	176,8	7,5	141,3	3,7	—	—	12,00	2,03
10	50	30	10	9,19	0,21	117,4	2,7	108,3	2	6,8	29,2	10,80	2,39
10	50	15	25	9,20	0,19	99,0	4,5	83,5	9,9	—	—	13,73	2,45
10	32,5	32,5	25	7,05	0,10	91,3	1,6	35,8	1,4	6,6	—	12,88	1,91
10	15	50	25	6,28	0,09	53,3	1,0	70,5	0	8,4	31	11,94	2,50
10	0	65	25	7,02	0,09	60,2	1,4	—	—	—	—	13,92	2,60
10	50	0	40	9,56	0,24	126,3	1,7	111,2	—	—	—	15,87	2,42
10	25	25	40	9,71	0,27	86,2	0,8	142,8	—	—	—	10,91	2,18
10	0	50	40	7,40	0,13	62,4	0,1	62,7	0,4	3,9	10,6	9,42	1,79
15	25	25	35	9,10	0,17	200,9	6,6	103,7	2,8	9,1	28,7	15,40	2,30
10	60	20	10BaCl ₂	3,94	0,04	69,1	2,9	61,7	2,2	4,8	21,1	5,22	1,19
10	45	20	25NaBr	2,44*	0,24**	83,5	3,5	124,2	7,6	2,7	9,4	7,1*	3,7*

* HBr + HCl

** Cl₂ + Br₂

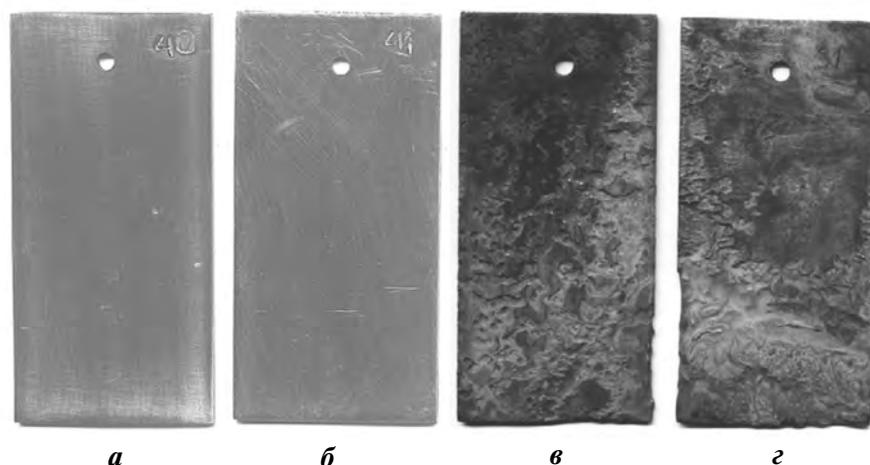


Рис. 5. Образцы 1 (а, в) и 2 (б, г) углеродистой стали до (а, б) и после (в, г) испытания в газовой фазе над расплавом 10%MgCl₂ + 30%NaCl + 60%KCl в течение 6 ч

зовой фазы при коррозионных испытаниях и скорости коррозии металлических образцов, находящихся в газовой фазе над солевыми расплавами и в расплавах при продувке влажного воздуха с такими же параметрами, как указано выше.

Для лучшего представления о коррозионном воздействии газовой фазы на образцы из стали без покрытия на рис. 5 показаны фото образцов до и после испытания.

4. Определение скорости коррозии образцов стали в солевой печи для рафинирования магния

Образцы углеродистой стали и алитированной стали — с защитным покрытием, получаемым пропиткой стали в алюминиевом расплаве с последующей выдержкой на воздухе при $t = 850$ °С, были испытаны также в газовых фазах подсводового пространства и центральной солевой шахты солевой печи для рафинирования магния на одном из титаномагниевого комбинатов [28].

В подсводовом пространстве над поверхностью расплавленного магния периодически (10 раз за 8 ч) распыляется порошкообразный бариевый флюс через две специальные форсунки, расположенные в люках перекрытия. Состав флюса, мас. %: MgCl₂ — 44, KCl — 40, NaCl — 6, BaCl₂ — 8, CaF₂ — 2. Распыление производится сжатым аргоном. Продолжительность одной операции распыления составляет 20—40 с. В результате поверхность расплавленного магния защищается от окисления пленкой расплавленного флюса. Температура магния в период испытаний составляла 700—720 °С.

Вследствие негерметичности конструкции перекрытия печи (из-за прохождения сквозь него через соответствующие люки труб для выборки магния-восстановителя и слива магния-сырца, чехлов для термопар и стержней контактного уровнемера, а также размещения 4 люков для обслуживания электродов) горячие газы из подсводового пространства постоянно улетучиваются в атмосферу, а из нее взамен поступает воздух.

Образцы на нихромовой проволоке диаметром 5,5 мм завешивались в люк уровнемера так, чтобы расстояние от нижнего конца образца до максимального уровня расплава составляло 100 мм. Температура ~650 °С в зоне размещения образцов в период испытания была зафиксирована показаниями потенциометра с хромель-алюмелевой термопарой (в стальном чехле), приподнятой над поверхностью расплава на 100 мм. Время выдержки образцов в газовой фазе подсводового пространства печи над расплавленным магнием — 67 ч.

Газовая фаза центральной солевой шахты печи отличается по составу от таковой в подсводовом пространстве. В шахте газовая среда (воздух) соприкасается с поверхностью солевого расплава, на которой практически отсутствует металлический магний. Распыление флюса в шахте не производится. Температура в зоне испытания образцов выше, чем в подсводовом пространстве, на ~10÷20 °С вследствие того, что газовая среда соприкасается с солевым расплавом, температура которого выше, чем температура магния. Температура солевого расплава во время испытаний находилась в пределах 720—740 °С. Потенциометр с термопарой (в стальном чехле), приподнятой над поверхностью

Таблица 4
Скорость коррозии образцов стали 3 с защитным алитированным покрытием и без него

Образец	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	
	в подсводовом пространстве в течение 67 ч	в шахте в течение 163 ч
Ст. 3 без покрытия	28,5	8,07
Ст. 3 без покрытия	30,1	10,00
Ст. 3 с покрытием 0,2 мм	1,9	2,92
Ст. 3 с покрытием 0,5 мм	1,4	1,13
Ст. 3 с покрытием 1,0 мм	3,5	1,05
Титан (BT1-0)	—	8,71

солевого расплава в шахте на 100 мм, регистрировал температуру 670 °С.

Образцы для испытаний в шахте помещались в корзину, изготовленную из нержавеющей стали, которая подвешивалась на расстоянии 100 мм от максимального уровня солевого расплава.

Время выдержки образцов в газовой фазе шахты над солевым расплавом — 163 ч. Состав солевого расплава в период испытаний, мас. %: MgCl₂ — 9,8, KCl — 63,2, NaCl — 24, BaCl₂ — 2,1, CaF₂ — 0,9.

Результаты определения скорости коррозии образцов углеродистой стали без покрытия и с защитным покрытием в газовых фазах подсводового пространства приведены в табл. 4.

5. Результаты рентгеноструктурного и металлографического анализов образцов

Из пластин стали с покрытием готовили образцы размером 20×30 мм для рентгеноструктурного

анализа и металлографические шлифы поперечного сечения образцов. Для выявления микрорельефа применяли химическое травление образцов (азотная кислота / плавиковая кислота / вода — 30/70/300 частей).

Рентгеноструктурный анализ проводили на поверхности образцов с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-0,5 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург).

Металлографические исследования выполнены микроскопом МБС-9 (Новосибирский приборостроительный завод) на поверхности и в поперечном сечении образцов. Определен фазовый состав слоев покрытий и измерена их толщина (табл. 5).

Исходные образцы. Покрытие исходных образцов состоит из трех слоев — верхнего (основа — Al₂O₃), переходного (FeAl, Fe, Al) и диффузионного. На поверхности покрытия равномерно распределены зерна Al₂O₃ размером от 20 до 125 мкм, поры между ними заполнены мелкодисперсными частицами железа, в отдельных порах — Fe₂O₃ и FeO. При высоте покрытия $h = 0,2$ мм верхний (поверхностный) слой содержит один монослой зерен Al₂O₃ толщиной 0,05 мм. При $h = 0,5$ мм средний размер поверхностного слоя — 0,1 мм, для $h = 1,0$ мм — 0,125 мм.

Фазовый состав переходного слоя — FeAl, Fe, Al. Его толщина составляет 0,2, 0,25, 0,375 мм для покрытий с $h = 0,2, 0,5$ и 1,0 мм соответственно.

Диффузионный слой (между переходным слоем и металлом) не имеет резкой границы, его толщина 0,05—0,1 мм.

Образцы после испытания в ПНР. На поверхности образцов сохранился поверхностный слой зерен Al₂O₃. Их плотность при $h = 0,2$ и 0,5 мм неравномерна. Поры между зернами имеют размеры 0,5—2 мм для образца с $h = 0,2$ мм и размеры 0,5 мм

Таблица 5
Результаты определения фазового состава слоев покрытия и их размеров

Образец	Толщина покрытия (h), мм					
	0,2		0,5		1,0	
	Верхний слой	Переходный слой	Верхний слой	Переходный слой	Верхний слой	Переходный слой
	Фазовый состав основы					
	Al ₂ O ₃	FeAl, Fe, Al	Al ₂ O ₃	FeAl, Fe, Al	Al ₂ O ₃	FeAl, Fe, Al
	Толщина слоя					
Исходный	0,05	0,2	0,1	0,25	0,125	0,375
После испытания в ПНР	0,05	0,2	0,05	0,25	0,1	0,375

при $h = 0,5$ мм. Для образца с толщиной покрытия 1,0 мм существенных изменений в поверхностной плотности зерен не обнаружено. Поры между зернами заполнены продуктами коррозии. На поперечном сечении образцов в промежуточном слое наблюдается коррозия в зонах разрушения поверхностного слоя зерен Al_2O_3 .

6. Обсуждение полученных результатов

Данные табл. 3 показывают, что определенная в лабораторных условиях скорость коррозии углеродистой стали в газовой атмосфере над расплавом, содержащей агрессивные газы O_2 , H_2O , HCl , Cl_2 и пары солей $MgCl_2$, KCl , $NaCl$, в 10–100 раз превосходит скорость коррозии образцов в расплавах того же состава.

В настоящей работе при более низкой температуре получены более высокие скорости коррозии в расплаве эквимольного состава $KCl-NaCl$ (см. табл. 3), чем в [17], что можно объяснить воздействием паров воды, продуваемых в составе воздуха над поверхностью расплава, и растворением хлорида водорода в расплаве, выделяющемся при гидролизе хлоридов натрия и калия.

В расплавах тройной системы $MgCl_2-KCl-NaCl$ наблюдается пропорциональная зависимость между скоростью коррозии в расплаве и концентрацией хлорида магния.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что скорости коррозии чугуна и углеродистой стали в расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl$ в области концентраций $MgCl_2$ от 0 до 15 % и в газовой фазе над ними увеличиваются практически прямо пропорционально повышению концентрации $MgCl_2$. Это согласуется с данными работ [14–17].

Как следует из табл. 1, растворимость хлорида водорода уменьшается в ряду расплавленных хлоридов магния, калия, натрия, кальция и бария. В полученных результатах определения скорости коррозии образцов стали и чугуна без защитного покрытия в солевых расплавах наблюдается аналогичная зависимость — понижение скорости коррозии в расплавах с одинаковым содержанием хлорида магния при увеличении концентрации хлорида кальция или бария, что можно объяснить уменьшением растворимости хлорида водорода в солевом расплаве.

Скорость коррозии в газовой фазе над расплавами и в расплавах системы $10\%MgCl_2-KCl-NaCl-$

$CaCl_2$ при постоянных концентрациях $CaCl_2$ (25 и 40 %), по данным табл. 3, снижается при уменьшении концентрации хлорида калия при одновременном повышении содержания хлорида натрия. В известной степени это согласуется с выводами авторов работы [16], которые изучали растворение железа в расплавленных солевых эвтектиках хлоридов магния и калия, кальция и натрия, бария и калия и установили понижение скорости растворения железа в указанном ряду расплавленных галогенидов.

Явной зависимости скорости коррозии от концентрации HCl в выходящих из реактора газах не выявлено. Видимо, это может быть объяснено тем, что хлорид водорода расходуется на хлорирование железа и его оксидов, изменяя при этом состав газовой фазы. Если проанализировать данные по гидролизу $MgCl_2$ -содержащих расплавов одинакового состава, то концентрации хлорида водорода в опытах по определению скорости коррозии выше, чем в опытах по определению состава газов над поверхностями солевых расплавов аналогичных составов (см. табл. 3).

При сравнении полученных данных проявляется четкая разница в зависимостях концентрации хлора от концентрации хлорида водорода. При коррозионных испытаниях стальных и чугунных образцов концентрации хлора в газовой фазе в несколько раз выше, чем в опытах по определению интенсивности выделения галогенсодержащих газов поверхностями солевых расплавов (рис. 6).

Увеличение концентрации хлора можно объяснить протеканием реакций, влияющих на состав газовой фазы. На поверхности углеродистой стали

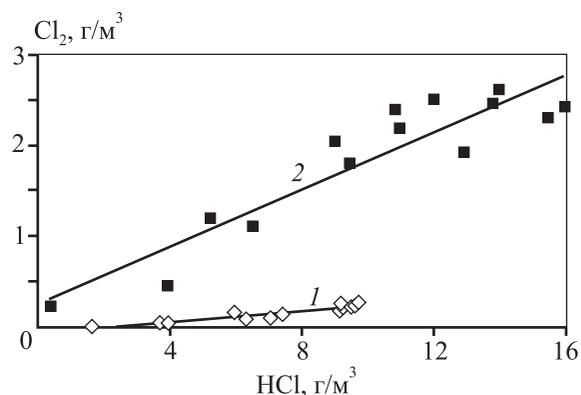
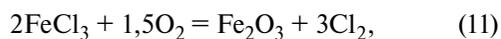
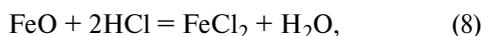
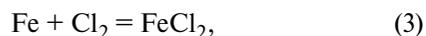
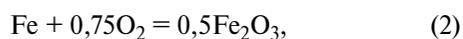
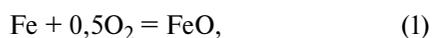


Рис. 6. Зависимости концентраций хлора от концентрации хлорида водорода в опытах по гидролизу расплавов (1) и при коррозионных испытаниях стали и чугуна (2)

при $t = 640\div 700$ °С во влажном воздухе над солевым расплавом возможно протекание следующих реакций [29]:



Так как температура разложения оксихлорида железа 525 °С, то он разлагается в момент образования:



По данным [30—33], реакции (1)—(4) идут нацело при любой температуре, процесс лимитируется доставкой молекул кислорода и хлора к поверхности железа через пленку продуктов реакции.

Реакции (5) и (6) протекают нацело при $t > 350$ °С. При повышенной температуре одновременно проходят реакции (9) и (10).

При температуре до 250 °С FeCl_2 взаимодействует с воздухом и водяными парами с образованием Fe_2O_3 по реакции (6), при более высоких температурах — с образованием Fe_3O_4 по реакции (7).

Для реакций (8) и (13), в случае небольших концентраций HCl (4 об.%), процесс гидрохлорирования начинается при $t = 650\div 700$ °С.

Реакция (11) начинается при $t = 395$ °С и при $t = 700\div 800$ °С идет до конца.

Степень разложения FeCl_3 по реакции (12) при температуре 600 °С составляет 4,6 %, при $t = 700$ °С — 4,18 %.

Температура плавления FeCl_2 равна 677 °С, давление паров FeCl_2 при $t = 699$ °С — 12,2 мм рт. ст. Температура кипения FeCl_3 — 320 °С. Судя по отсутствию на стенках реактора и в возгонах следов соединений железа, пары FeCl_2 (давление которых при 700 °С достигает 12 мм рт. ст.) и FeCl_3 полностью гидролизуются на поверхности образцов.

Итогом взаимодействия железа, хлористого водорода, воды и кислорода воздуха по реакциям (5), (11) и (12) в рассматриваемых условиях является выделение хлора в количестве большем, чем по реакции [29]



что подтверждается данными о повышенной концентрации хлора в газовой фазе над расплавом, наблюдаемыми в ходе коррозионных испытаний, по сравнению с результатами опытов по гидролизу расплавов (см. рис. 6).

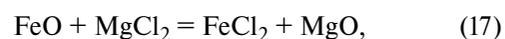
При сравнении концентраций хлорида водорода над расплавами без стальных образцов (гидролиз) и при коррозионных испытаниях отмечено, что интенсивность образования HCl в присутствии железа намного выше (рис. 7, а).

В случае расплавов с NaBr в газовой фазе измерялось суммарное содержание хлорида и бромида водорода.

Результатом взаимодействия по реакциям (7) и (14) является увеличение концентрации хлорида водорода в газовой фазе над MgCl_2 -содержащими расплавами при проведении коррозионных испытаний по сравнению с опытами по гидролизу этих же расплавов, что подтверждается экспериментальными данными.

Растворимость Fe^{3+} в расплавленных KCl , NaCl и их эквимольной смеси, находящихся в контакте с металлическим железом, измерена в работе [31]. О существовании FeOCl (см. реакции (13), (14)) в солевом расплаве хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов указывается в [29].

Продукты коррозии железа отваливаются с поверхности образцов и реагируют с расплавленным хлоридом магния [29]:



Хлориды железа в условиях опытов реагируют с кислородом по реакциям (5) и (11).

При сравнении концентраций хлора над расплавами без стальных образцов (гидролиз) и при

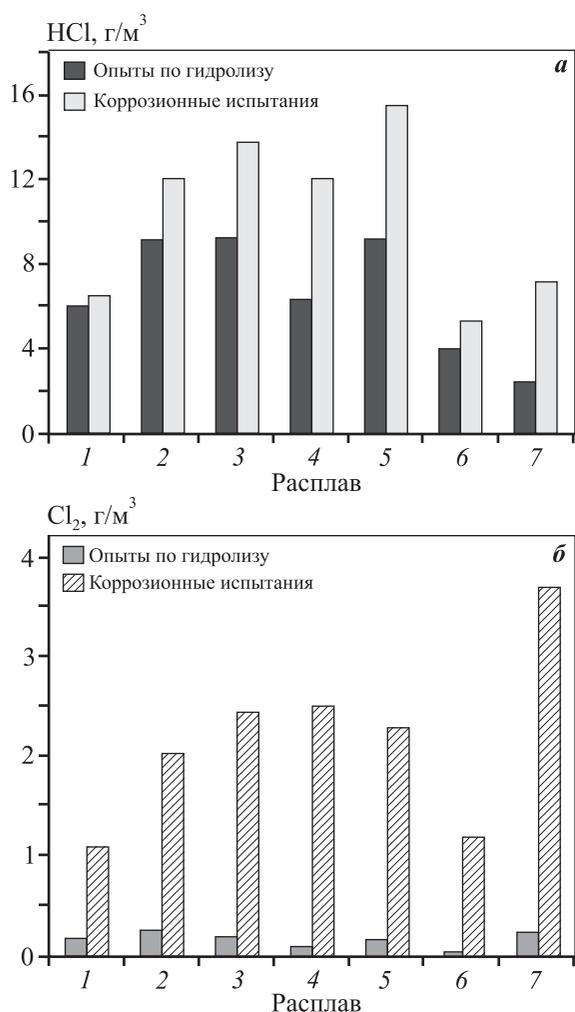


Рис. 7. Содержание HCl (а) и Cl₂ (б) в газовой фазе над расплавами в опытах по гидролизу (без металлических образцов) и при коррозионных испытаниях стальных образцов
 1 – 10MgCl₂–60KCl–30NaCl
 2 – 15MgCl₂–60KCl–25NaCl
 3 – 10MgCl₂–50KCl–15NaCl–25CaCl₂
 4 – 10MgCl₂–15KCl–50NaCl–25CaCl₂
 5 – 15MgCl₂–25KCl–25NaCl–35CaCl₂
 6 – 10MgCl₂–60KCl–20NaCl–10BaCl₂
 7 – 10MgCl₂–45KCl–20NaCl–25NaBr

коррозионных испытаниях установлено, что интенсивность образования Cl₂ в присутствии железа над солевыми расплавами в несколько раз выше (рис. 7, б). Для расплавов с NaBr в газовой фазе измерялось суммарное содержание хлора и брома.

Увеличение концентрации хлора в газовой фазе над расплавами со стальными образцами подтверждает прохождение реакций (5), (11) и (12) с высокой скоростью.

Коррозионная активность газовой фазы над расплавом с бромидом натрия приблизительно

но равна таковой в случае расплавов с таким же (25 %) содержанием хлорида кальция. Образцы в расплаве с бромидом натрия корродировали с большей скоростью, чем в расплавах с хлоридом кальция. Учитывая то, что бромид натрия добавляется для увеличения плотности расплава и для получения равной плотности расплава его требуется такое же количество, как и хлорида кальция, то для обеспечения меньшего коррозионного воздействия на металлические конструкции в расплавах предпочтительнее использование в них хлорида кальция, поскольку скорость коррозии стали будет меньше.

Полученные результаты коррозионных испытаний образцов углеродистой стали с защитным покрытием и без такового в газовой фазе печи непрерывного рафинирования (см. табл. 4) показывают, что защитное покрытие уменьшает скорость коррозии в газовой фазе в 6–10 раз по сравнению с непокрытыми образцами. Меньшую скорость коррозии стальных образцов в газовой фазе печи для рафинирования магния, по сравнению с образцами над близким по составу расплавом 10%MgCl₂–60%KCl–20%NaCl–10%BaCl₂, по результатам лабораторных испытаний, можно объяснить меньшей кратностью воздухообмена с атмосферой в подсводовом пространстве печи по сравнению с условиями в лабораторном реакторе (2,061/5,8 = 0,36).

При сравнении скорости коррозии образцов стали в газовых фазах подсводового пространства и шахты (см. табл. 4) можно заключить, что в первом случае v_k выше (как для образцов с покрытием, так и без такового). Это происходит вследствие того, что в подсводовом пространстве производится распыление порошкообразного флюса, плавящегося на поверхности магния и подвергающегося гидролизу и окислению соответственно парами воды и кислородом, проникающими через неплотности перекрытия. Так как в составе флюса более высокое (44 %) содержание хлорида магния, по сравнению с рабочим солевым расплавом печи для рафинирования магния (10±2 %), то и скорость коррозии в подсводовом пространстве выше, что согласуется с полученными результатами лабораторных испытаний.

Результаты рентгеноструктурного анализа защитного покрытия на образцах стали до и после испытаний показывают, что покрытие стойко в условиях газовой фазы печи для рафинирования магния в течение по крайней мере 7 суток. Для определения стойкости покрытия в более длитель-

ные сроки требуется проведение дополнительных исследований.

По полученным значениям v_k у образцов стали с защитным покрытием ($1,9-2,9 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) эти образцы по их коррозионной стойкости можно классифицировать как слабо устойчивый материал ($0,9-4,5 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) по шкале коррозионной стойкости материалов ГОСТ 13819).

Новым в данной работе является экспериментальное подтверждение влияния железа и продуктов его коррозии на состав газовой фазы над солевыми MgCl_2 -содержащими расплавами, а также предположение о каталитическом ускорении гидролиза хлорида магния соединениями железа. Также впервые измерена скорость коррозии углеродистой стали, серого чугуна и стали с алюминидным покрытием в газовой фазе над расплавом промышленной солевой печи непрерывного рафинирования магния.

Выводы

1. Железо и продукты его коррозии реагируют с хлоридом водорода с образованием хлоридов железа и гидроксихлорида железа, которые каталитически ускоряют реакции гидролиза хлорида магния и повышают интенсивность выделения хлорида водорода и хлора в газовой фазе над хлоридными MgCl_2 -содержащими расплавами, по сравнению с солевыми расплавами такого же состава, но без примесей соединений железа.

2. Скорость коррозии углеродистой стали и серого чугуна в газовой фазе над солевым расплавом, близким к электролиту магниевых электролизеров, содержащим 10–15 % MgCl_2 , 60 % KCl , 25–30 % NaCl , увеличивается в среднем в 10 раз по сравнению со скоростью коррозии во влажном воздухе.

3. Скорость коррозии углеродистой стали марки Ст. 3 и чугуна марки СЧ15 в газовой фазе в 10–100 раз превышает таковую в солевых расплавах.

4. Скорости коррозии в газовой фазе над хлоридными расплавами и в самих этих расплавах для углеродистой стали марки Ст. 3 и чугуна марки СЧ15 практически равны.

5. Скорость коррозии алитированных образцов стали 3 и чугуна марки СЧ15 в газовой фазе над расплавами в несколько раз меньше, чем образцов без покрытия.

6. Скорость коррозии алитированных образцов в исследованных солевых расплавах больше, чем

непокрытых, вследствие растворения алюминия из покрытия.

7. Для увеличения срока службы представляется целесообразным алитирование частей металлоконструкций печей, эксплуатирующихся в газовой фазе над солевым расплавом, в частности металлических деталей перекрытия, чугунной или стальной центральной шахты солевой печи для рафинирования магния, крышек люков, контактных урвнemerов и стальных чехлов для термопар.

Литература/References

1. *Москвитин В.И., Николаев И.В., Фомин Б.А.* Metallurgy of light metals. М.: Интермет Инжиниринг, 2005. С. 312–324.
Moskvitin V.I., Nikolaev I.V., Fomin B.A. Metallurgy of light metals. Moscow: Intermet Inzhiniring, 2005. P. 312–324 (In Russ.).
2. *Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Курченко Е.И.* Коррозионная стойкость металлов и сплавов в системе фторсолей. *Вестн. Пермского нац. исслед. политехн. ун-та. Сер. Машиностроение, материаловедение.* 2017. Т. 19. No. 4. DOI: 10.15593/2224-9877/2017.4.05.
D'achenko A.N., Kraidenko R.I., Kurchenko E.I. Corrosion resistance of metals and alloys in the system of fluorides. *Bulletin of Perm National Research Polytechnic University.* 2017. Vol. 19. No. 4. DOI: 10.15593/2224-9877/2017.4.05 (In Russ.).
3. *Барабанов В.Г., Зотиков В.С., Лимонова Л.П., Максимов Б.Н., Семерикова А.И., Степанов В.П.* Коррозия оборудования в производстве галогенсодержащих веществ: Справ. изд. Под ред. В.С. Зотикова. СПб.: ТЕЗА, 1998.
Barabanov V.G., Zotikov V.S., Limonova L.P., Maksimov B.N., Semerikova A.I., Stepanov V.P. Corrosion of equipment in the production of halogen-containing substances. Ed. V.S. Zotikov. Saint-Petersburg: TEZA, 1998 (In Russ.).
4. *Резников И.Л., Танаев А.Ф., Укше Н.С.* Коррозия чугуна, углеродистой стали и хромоникелевых сталей при 400–600 °С в воздухе, содержащем HCl , Cl_2 , H_2O и SO_2 . *Защита металлов.* 1972. Т. 8. No. 2. С. 157–162.
Reznikov I.L., Tanaev A.F., Ukshe N.S. Corrosion of cast iron, carbon steel and chrome-Nickel steels at 400–600 °C in air containing HCl , Cl_2 , H_2O and SO_2 . *Zashchita metallov.* 1972. Vol. 8. No. 2. P. 157–162 (In Russ.).
5. *Путина О.А.* Исследование коррозии никеля и сталей в расплавленных хлоридах щелочных и щелоч-

- но-земельных металлов и в жидком магнии: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: УПИ, 1973.
- Putina O.A.* Investigation of nickel and steel corrosion in molten chlorides of alkaline and alkaline earth metals and in liquid magnesium: Diss. ... Cand. Sci. (Chem.). Sverdlovsk: UPI, 1973 (In Russ.).
6. *Баранник И.А., Комелин И.М., Сикорская И.Л., Журов В.В.* Способ непрерывного рафинирования магния: Пат. 41575(Укр.). 2009.
Barannik I.A., Komelin I.M., Sikorskaya I.L., Zhurov V.V. Method for the continuous refining of magnesium: Pat. 41575 (Ukr.). 2009 (In Russ.).
 7. *Николаев М.М., Язев В.Д., Кашкаров И.А., Рымкевич Д.А., Чутков А.П.* Печь для рафинирования магния: Пат. 2283886 (РФ). 2006.
Nikolaev M.M., Yazev V.D., Kashkarov I.A., Rymkevich D.A., Chutkov A.P. Furnace for refining of magnesium: Pat. 2283886 (RF). 2006 (In Russ.).
 8. *Грибов В.И., Михайлов А.О., Ряпосов Ю.А.* Печь для непрерывного рафинирования магния: Пат. 2400685 (РФ). 2010.
Gribov V.I., Mikhailov A.O., Ryaposov Yu.A. Furnace for the continuous refining of magnesium: Pat. 2400685 (RF). 2010 (In Russ.).
 9. *Gilad Golub, Katsnelson Gennady, Zinn Menachem, Aghion Eliyahu.* Bromide salts as weightening agents for molten salts: Pat. 6132490 (USA). 2000.
 10. *Комелин И.М., Баранник И.А., Петрив М.И., Журов В.В.* Флюс для плавки и рафинирования магния и его сплавов: Пат. 36141 А (Укр.). 1999.
Komelin I.M., Barannik I.A., Petriv M.I., Zhurov V.V. Flux for melting and refining of magnesium and its alloys: Pat. 36141 A (Ukr.). 1999 (In Russ.).
 11. *Баранник И.А., Комелин И.М., Герб А.П., Петрив М.И.* Способ приготовления флюса для плавки и рафинирования магния и его сплавов: Пат. 12704 (Укр.). 2005.
Barannik I.A., Komelin I.M., Gerb A.P., Petriv M.I. Method of preparation of flux for melting and refining of magnesium and its alloys: Pat. 12704 (Ukr.). 2005 (In Russ.).
 12. *Путина О.А., Путин А.А., Гулякин А.И., Нечаев Н.П., Рубель О.А., Лямин С.Г., Новиков С.М., Жуланов Н.К., Белкин Н.А., Темников В.В., Ремеслов М.Н.* Флюс для рафинирования и защиты от горения магния и его сплавов: Пат. 2217512 (РФ). 2002.
Putina O.A., Putin A.A., Gulyakin A.I., Nechaev N.P., Rubel' O.A., Lyamin S.G., Novikov S.M., Zhulanov N.K., Belkin N.A., Temnikov V.V., Remeslov M.N. Flux for refining and protection against burning of magnesium and its alloys: Pat. 2217512 (RF). 2002 (In Russ.).
 13. *Тетерин В.В., Бездоля И.Н., Шундииков Н.А., Михайлов Э.Ф., Падерина Н.С.* Способ получения флюса для плавки и рафинирования магния или его сплавов: Пат. 2407813 (РФ). 2009.
Teterin V.V., Bezdolya I.N., Shundikov N.A., Mikhailov E.F., Paderina N.S. Method of obtaining flux for melting and refining of magnesium or its alloys: Pat. 2407813 (RF). 2009 (In Russ.).
 14. *Кочергин В.П.* Высокотемпературная коррозия переходных металлов в ионных расплавах. *Сорос. образ. журн.* 1997. No. 8. С. 60—65.
Kochergin V.P. High-temperature corrosion of transition metals in ion melts. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal.* 1997. No. 8. P. 60—65 (In Russ.).
 15. *Кочергин В.П., Путина О.А., Девяткин В.Н., Канаева Е.Т.* О стационарном потенциале стали 3 в расплавленных хлоридах натрия, калия и щелочно-земельных металлов. *Тр. ВАМИ.* 1971. No. 75. С. 51—55.
Kochergin V.P., Putina O.A., Devyatkin V.N., Kanaeva E.T. On the stationary potential of steel 3 in molten sodium, potassium and alkaline earth metal chlorides. *Trudy VAMI.* 1971. No. 75. P. 51—55 (In Russ.).
 16. *Кочергин В.П., Столярова Г.И.* Растворение железа в расплавленных смесях хлоридов лития и калия, натрия и калия. *Журн. прикл. химии.* 1956. No. 5. С. 730—733.
Kochergin V.P., Stolyarova G.I. Iron dissolution in molten mixtures of lithium and potassium, sodium and potassium chlorides. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 1956. No. 5. P. 730—733 (In Russ.).
 17. *Смирнов М.В., Красильникова Н.А., Озеряная И.Н.* Взаимодействие железа с чистыми хлоридами щелочных металлов и с растворами в них хлористого водорода. *Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР.* 1970. Вып. 16. С. 78—81
Smirnov M.V., Krasil'nikova N.A., Ozeryanaya I.N. Interaction of iron with pure chlorides of alkali metals and with solutions in them hydrogen chloride. *Trudy Instituta elektrokhimii UNTs AN SSSR.* 1970. Vol. 16. P. 78—81 (In Russ.).
 18. *Лукманова Г.Л., Вильнянский Я.Е.* Растворимость некоторых газов в расплаве хлоридов металлов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1966. Т. 9. No. 4. С. 537—540.
Lukmanova G.L., Vil'nyanskii Ya.E. The solubility of some gases in the melt of metal chlorides. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 1966. Vol. 9. No. 4. P. 537—540 (In Russ.).
 19. *Озеряная И.Н., Тхай В., Смирнов М.В.* Растворимость хлористого водорода в расплавленных хлоридах магния и стронция. В сб.: *Электрохимия рас-*

- плавленных солевых и твердых электролитов: Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1973. Вып. 19. С. 13—16.
- Ozeryanaya I.N., Thai V., Smirnov M.V.* Solubility of hydrogen chloride in molten magnesium and strontium chlorides. In: *Electrochemistry of molten salt and solid electrolytes*. 1973. Iss. 19. P. 13—16 (In Russ.).
20. *Некрасов В.Н.* Физическая химия растворов галогенов в галогенидных расплавах. М.: Наука, 1992.
- Nekrasov V.N.* Physical chemistry of halogen solutions in halide melts. Moscow: Nauka, 1992 (In Russ.).
21. *Новожилов А.Л.* Термодинамика и строение растворов газов и паров воды в расплавленных солях: Автореф. ... дис. докт. хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1988.
- Novozhilov A.L.* Thermodynamics and structure of solutions of gases and water vapors in molten salts: Abstract of the dissertation of Dr. Sci. (Chem.). Sverdlovsk: Institut elektrokhimii UNTs AN SSSR, 1988 (In Russ.).
22. *Новожилов А.Л., Грибова Э.И., Девяткин В.Н.* Исследование состояния HCl в расплавленных хлоридах щелочных и щелочно-земельных металлов методом ИК-спектроскопии. *Журн. неорган. химии*. 1972. Т. 17. No. 8. С. 2078—2080.
- Novozhilov A.L., Gribova E.I., Devyatkin V.N.* The study of the state of HCl in molten chlorides of alkali and alkaline earth metals by the method of IR-spectroscopy. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1972. Vol. 17. No. 8. P. 2078—2080 (In Russ.).
23. *Новожилов А.Л.* Растворимость хлористого водорода в расплавах системы KCl—MgCl₂. *Журн. неорган. химии*. 1984. Т. 29. No. 1. С. 218—221.
- Novozhilov A.L.* The solubility of hydrogen chloride in the melts of the system KCl—MgCl₂. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1984. Vol. 29. No. 1. P. 218—221 (In Russ.).
24. *Новожилов А.Л., Грибова Э.И., Девяткин В.Н.* Растворимость хлористого водорода в расплавленных хлоридах щелочно-земельных металлов. *Журн. неорган. химии*. 1972. Т. 17. No. 9. С. 2570—2572.
- Novozhilov A.L., Gribova E.I., Devyatkin V.N.* Solubility of hydrogen chloride in molten chlorides of alkaline earth metals. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1972. Vol. 17. No. 9. P. 2570—2572 (In Russ.).
25. *Путина О.А., Бондарев С.Н., Вяткин И.П., Канаев И.Е., Брандман О.И.* Коррозионная стойкость металлических конструкций печи непрерывного рафинирования магния. В сб.: *Производство магния и титана: Труды ВАМИ*. 1972. No. 883. С. 64—68.
- Putina O.A., Bondarev S.N., Vyatkin I.P., Kanaev I.E., Brandman O.I.* The corrosion resistance of metal structures of the furnace for the continuous refining of magnesium. In: *Magnesium and titanium production: Proc. VAMI*. 1972. No. 883. P. 64—68 (In Russ.).
26. *Стрелец Х.Л., Десятников О.Г.* Плотность расплавленных солей изоконцентрационного разреза [10 % (вес.) MgCl₂] системы MgCl₂—CaCl₂—NaCl—KCl. Тр. ВАМИ. 1957. No. 39. С. 401—412.
- Strelets Kh.L., Desyatnikov O.G.* Density of molten salts in the isoconcentration section [10 % (wt.) MgCl₂] of the system MgCl₂—CaCl₂—NaCl—KCl. *Trudy VAMI*. 1957. No. 39. P. 401—412 (In Russ.).
27. *Томашов Н.Д., Жук Н.П., Титов В.А., Веденева М.А.* Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Metallurgia, 1971.
- Tomashov N.D., Zhuk N.P., Titov V.A., Vedeneva M.A.* Laboratory work on corrosion and protection of metals. Moscow: Metallurgiya, 1971 (In Russ.).
28. *Забелин И.В., Комелин И.М., Баранник И.А., Сикорская И.Л.* On specific features of operating crucibleless salt-bath furnaces. In: *Magnesium — science, technology and applications*: Mater. Sci. Forum. 2005. Vol. 488-489. P. 89—94. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.488-489.89.
29. *Фурман А.А.* Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. С. 382—394.
- Furman A.A.* Inorganic chlorides. Moscow: Khimiya, 1980. P. 382—394 (In Russ.).
30. *Печковский В.В., Александрович Х.М., Пинаев Г.Ф.* Технология калийных удобрений. Минск: Выш. школа, 1968.
- Pechkovskii V.V., Aleksandrovich Kh.M., Pinaev G.F.* The technology of potash fertilizer. Minsk: Vysheishaya shkola, 1968 (In Russ.).
31. *Логинов Н.А., Олейникова В.А.* Равновесная концентрация Fe³⁺ в расплавах NaCl, (NaCl—KCl), KCl и CsCl, находящегося в равновесии с железом. *Расплавы*. 2000. No. 6. С. 27—30.
- Loginov N.A., Oleinikova V.A.* Equilibrium concentration of Fe³⁺ in NaCl, (NaCl—KCl), KCl and CsCl melts in equilibrium with iron. *Raspilavy*. 2000. No. 6. P. 27—30 (In Russ.).
32. *Печковский В.В., Воробьев Н.И.* Термохимические превращения хлоридов железа. *Журн. неорган. химии*. 1964. Т. IX. Вып. 1. С. 12—19.
- Pechkovskii V.V., Vorob'ev N.I.* Thermochemical transformations of iron chlorides. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1964. Vol. IX. Iss. 1. P. 12—19 (In Russ.).
33. *Латина З.И., Фурман А.А.* Взаимодействие хлорного железа с окисью железа. *Журн. прикл. химии*. 1970. No. 4. С. 830—834.
- Latina Z.I., Furman A.A.* The interaction of ferric chloride with iron oxide. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1970. No. 4. P. 830—834 (In Russ.).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВА АЖ4.5 С ОЛОВОМ

© 2019 г. **И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, Ф.Р. Одинаев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов**

Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Респ. Таджикистан, г. Душанбе

Физико-технический институт им. С.У. Умарова Академии наук Респ. Таджикистан, г. Душанбе

Статья поступила в редакцию 04.05.18 г., доработана 19.06.18 г., подписана в печать 22.06.18 г.

Известно, что технический алюминий с повышенным содержанием железа, кремния и других примесей из-за низких эксплуатационных характеристик не может найти применение в промышленности. Отсюда разработка новых составов сплавов на основе такого металла весьма актуальна. На диаграмме Al–Fe перспективными являются эвтектика (α -Al + Al₃Fe) и заэвтектические составы, которые, имея минимальный интервал кристаллизации, соответствуют содержанию железа 2–5 мас.%. Сплав состава Al + 4,5 % Fe (АЖ4.5) был принят нами в качестве модельного и подвергался модифицированию оловом. Была экспериментально определена температурная зависимость теплоемкости сплава АЖ4.5, легированного оловом, и выполнен расчет изменений его термодинамических функций. Исследования проводились в режиме охлаждения с применением компьютерной техники и программы «Sigma Plot». Установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) сплава АЖ4.5, легированного оловом, и эталона (Cu), характеризуемые коэффициентом корреляции $R_{\text{корр}} = 0,999$. Установлено, что с ростом содержания олова теплоемкость исходного сплава уменьшается, а с увеличением температуры – повышается. Энтальпия и энтропия сплава АЖ4.5 с ростом содержания олова и температуры растут, а значения энергии Гиббса – снижаются.

Ключевые слова: сплав АЖ4.5, олово, режим охлаждения, теплоемкость, термодинамические функции, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

Ганиев И.Н. – докт. хим. наук, акад. АН Респ. Таджикистан, проф., зав. лабораторией «Коррозионно-стойкие материалы» Института химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан (734063, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2). E-mail: ganiev48@mail.ru.

Сафаров А.Г. – канд. хим. наук, вед. науч. сотр. Физико-технического института им. С.У. Умарова АН Респ. Таджикистан (734064, Респ. Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1). E-mail: amirsho71@mail.ru.

Одинаев Ф.Р. – вед. науч. сотр. Физико-технического института им. С.У. Умарова АН Респ. Таджикистан.

Якубов У.Ш. – докторант Института химии им. В.И. Никитина АН Респ. Таджикистан.
E-mail: yakubovumarali@gmail.com.

Кабутов К. – руководитель Центра исследования и использования возобновляемых источников энергии при Физико-техническом институте им. С.У. Умарова АН Респ. Таджикистан.

Для цитирования: Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2019. No. 1. С. 50–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-50-58.

Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.Sh., Kabutov K.

Temperature dependence of specific heat and thermodynamic functions of Al + 4,5 % Fe alloys doped with tin

It is known that commercial aluminum with a high content of iron, silicon and other impurities has no industrial application because of low performance. Hence, the development of new alloy compositions based on such a metal is a very urgent task. Promising compositions in the Al–Fe diagram are the (α -Al + Al₃Fe) eutectic and hypereutectic compositions that correspond to an iron content of 2–5 wt.% due to a minimum range of crystallization temperature. An alloy with the composition Al + 4,5 % Fe (AlFe4,5) was taken as a model alloy and subjected to modification with tin. The paper experimentally determined the dependence of specific heat of the Al + 4,5 % Fe alloy doped with tin with the calculation of changes in its thermodynamic functions. Studies were carried out in a «cooling» mode using computer equipment and the Sigma Plot program. The polynomials of the temperature dependence of the specific heat and changes in thermodynamic functions (enthalpy, entropy, and Gibbs energies) were determined for Al + 4,5 % Fe alloys doped with tin and basic reference standard (Cu) defined by the correlation coefficient $R_{\text{corr}} = 0,999$. It was found that the heat capacity of the initial

alloy decreases with an increasing tin content and increases as temperature rises. The enthalpy and entropy of the Al + 4,5 % Fe alloy increase with rising tin content and temperature, while the Gibbs energy decreases.

Keywords: Al + 4,5 % Fe alloy, tin, cooling mode, specific heat capacity, thermodynamic functions, enthalpy, entropy, Gibbs energy .

Ganiev I.N. – Dr. Sci. (Chem.), acad. of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, prof., head of Laboratory «Corrosion-resistant materials» of Institute of Chemistry n.a. V.I. Nikitin of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan (734063, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Aini str., 299/2). E-mail: ganiev48@mail.ru.

Safarov A.G. – Cand. Sci. (Chem.), leading researcher, Physical-Technical Institute n.a. S.U. Umarov of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan (734064, Republic of Tajikistan, Dushanbe, Aini str., 299/1). E-mail: amirsho71@mail.ru.

Odinaev F.R. – leading researcher, Physical-Technical Institute n.a. S.U. Umarov of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan.

Yakubov U.Sh. – PhD student of the Institute of Chemistry n.a. V.I. Nikitin of Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan. E-mail: yakubovumarali@gmail.com.

Kabutov K. – head of the Centre for research and use of renewable energy of the Physical-Technical Institute n.a. S.U. Umarov of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan.

Citation: Ganiev I.N., Safarov A.G., Odinaev F.R., Yakubov U.Sh., Kabutov K. Temperature dependence of specific heat and thermodynamic functions of Al + 4,5 % Fe alloys doped with tin. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 1. P. 50–58 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-50-58.

Введение

Непрерывный технический прогресс в различных сферах народного хозяйства требует значительного увеличения объема производства различных сплавов цветных металлов и повышения их качества. Алюминию и сплавам на его основе принадлежит особое место в выполнении этой задачи. Сравнительно небольшая плотность в сочетании с высокими механическими характеристиками, а также значительные сырьевые ресурсы способствуют широкому внедрению алюминия и алюминиевых сплавов в различные отрасли промышленности. Алюминиевые сплавы применяют в машиностроении вместо стали, чугуна и других материалов с целью обеспечения снижения удельной металлоемкости конструкций, т.е. отношения массы машины к ее мощности. Как следует из литературных данных, такое развитие сохранится и в будущем [1–13].

Теплоемкость представляет собой одно из важнейших физических свойств твердых тел, характеризующее изменение состояния вещества с температурой. Изучение теплоемкости является одним из основных методов исследования структурных и фазовых превращений в сплавах. Из температурной зависимости теплоемкости можно определить другие физические характеристики твердого тела: температуру и тип фазового превращения, температуру Дебая, энергию образования вакансий, коэффициент электронной теплоемкости и др.

В литературе существует много методов экспериментального изучения физических свойств

твердых тел, характеризующих изменение состояния вещества с температурой. Самым распространенным является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов, (исследуемого и эталонного) по закону охлаждения Ньютона—Рихмана, позволяющий непосредственно определять не только температуру фазовых превращений, но и другие физические характеристики твердого тела. Этот метод дает возможность с достоверной точностью определять температуры, сопровождающиеся тепловыми эффектами без значительного изменения удельного объема системы, а также зависимость теплоемкости веществ от температуры.

Данные о термодинамических свойствах сплава АЖ4.5 с оловом в зависимости от температуры в литературе не представлены.

Теория метода и описание установки

Одной из важных характеристик индивидуального вещества является теплоемкость (C_p^0). При проведении расчетов термодинамических функций широко используются зависимости теплоемкости веществ от температуры. Теплоемкость твердых, жидких и газообразных веществ повышается с температурой. Для одноатомных (благородных) газов это правило не выполняется, так как их теплоемкости не зависят от температуры. Сложная зависимость $C_p^0 = f(T)$ наблюдается у твердого вещества. Впервые разработка теории теплоемкости твердого вещества предпринята А. Эйнштейном.

В узлах кристаллической решетки одноатомного твердого вещества атомы находятся в непрерывном колебательном движении. Согласно теории теплоемкости твердого вещества, разработанной А. Эйнштейном, колебания атомов являются гармоническими. Дальнейшее развитие квантовой теории теплоемкости твердого вещества получило в работах П. Дебая и ряда других ученых. Дебай рассматривал твердое тело при низких температурах как непрерывную упругую среду, в которой в результате взаимодействия атомов, группы атомов, ионов возникают колебания с различными частотами. Для выражения зависимости теплоемкости твердого тела от температуры в широких ее пределах не имеется простого математического соотношения. Наиболее точные выражения выведены в виде формул или функций Дебая, Эйнштейна и Нернста—Линдемана, которые основаны на квантово-механических представлениях о строении материи. При высоких температурах теплоемкость веществ более сложной структуры отклоняется от теории Дебая. Теория нагрева тонких изделий в условиях свободной конвекции освещена в работах [14–16].

С достаточной для современных прикладных расчетов и технологических процессов степенью точности теплоемкости твердых тел могут быть определены только экспериментально. При произвольной температуре для неизвестного материала получение значений теплоемкости — сложная и в то же время очень важная научно-техническая задача [16].

Одним из методов, позволяющих корректно установить $C_p^0 = f(T)$ для металлов и сплавов в области высоких температур, является метод сравнения скоростей охлаждения двух образцов — исследуемого и эталонного — по закону охлаждения Ньютона—Рихмана [16].

В настоящей работе используется оригинальный метод, который основан на принципе определения удельной теплоемкости неизвестного образца по известной удельной теплоемкости другого образца (эталона) при высоких температурах [17, 18]. Необходимые условия при этом следующие:

1) тела должны нагреваться и охлаждаться в строго определенных одинаковых температурных интервалах и иметь близкие коэффициенты теплоотдачи;

2) у образцов должны быть одинаковые форма и площадь поверхности, иначе определение удельной теплоемкости будет некорректным.

Образцы изготавливались в виде небольших

цилиндров из исследуемых сплавов и металла (эталона), температурная зависимость теплоемкости которого известна. Каждый из образцов нагревали до достаточно высокой температуры, а затем давали им возможность остыть, записывая температуру через определенные отрезки времени, т.е. снимая кривую охлаждения. Условия остывания образцов должны были быть одинаковыми.

Расчет теплоемкости основывается на следующих уравнениях:

Количество тепла, переданное образцом объемом dV за время $d\tau$, равно

$$\delta Q = C_p^0 \rho \frac{dT}{d\tau} dV d\tau, \quad (1)$$

где C_p^0 — удельная теплоемкость металла; ρ — его плотность; T — температура образца (принимается одинаковой во всех точках образца, так как линейные размеры тела малы, а теплопроводность металла велика).

С другой стороны, количество тепла, переданное образцом за отрезок времени $d\tau$ в окружающую среду, можно подсчитать по закону Ньютона:

$$\delta Q = \alpha(T - T_0) dS d\tau, \quad (2)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, зависящий от состояния поверхности образца; T — температура поверхности; T_0 — температура окружающей среды; S — площадь поверхности образца.

Приравняв выражения (1) и (2), получим

$$C_p^0 \rho \frac{dT}{d\tau} dV = \alpha(T - T_0) dS. \quad (3)$$

Здесь $dT/d\tau$ — скорость охлаждения, показывающая, как быстро меняется температура остывающего образца со временем.

Количество тепла, которое теряет весь объем образца, составляет

$$Q = \int_V C_p^0 \rho \frac{dT}{d\tau} dV = \int_S \alpha(T - T_0) dS. \quad (4)$$

Полагая, что C_p^0 , ρ и $dT/d\tau$ не зависят от координат в объеме, а α , T и T_0 не зависят от координат на поверхности образца, можно написать

$$C_p^0 \rho V \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (5)$$

или

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0) S, \quad (6)$$

где V — объем всего образца, $m = \rho V$ — его масса.

Соотношение (6) для двух образцов одинакового размера при допущении, что $S_1 = S_2$, $\alpha_1 = \alpha_2$, имеет вид

$$C_{P_1}^0 = C_{P_2}^0 \frac{m_2 (dT/d\tau)_2}{m_1 (dT/d\tau)_1}, \quad (7)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ — масса первого образца; $m_2 = \rho_2 V_2$ — масса второго образца; $(dT/d\tau)_1$, $(dT/d\tau)_2$ — скорости охлаждения эталона и измеряемого образца при данной температуре.

Для определения теплоемкости строятся кривые охлаждения исследуемых образцов и эталона. В нашем случае эталон — это медь марки М00. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в условиях свободной конвекции.

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому — процесс, стремящийся к установлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, т.е. это релаксационный процесс, который можно описать во времени экспонентой. В нашем случае нагретое тело передает свое тепло окружающей среде (т.е. телу с бесконечно большой теплоемкостью). Поэтому температуру окружающей среды можно считать постоянной (T_0). Тогда закон изменения температуры тела от времени τ можно записать в виде $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$, где ΔT — разность температур нагретого тела и окружающей среды; ΔT_1 — разность температур нагретого тела и окружающей среды при $\tau = 0$; τ_1 — постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в e раз.

Целью данной работы являлось определение удельной теплоемкости и изменения термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом по известной удельной теплоемкости эталонного образца из меди. Сплав АЖ4.5 был извлечен из электролизера алюминиевой компании ГУП ТАЛКО.

Для получения тройных сплавов сплав АЖ4.5 легировали металлическим оловом марки «чистый» в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ при температуре 850–900 °С. Содержание олова в сплавах варьировали в пределах 0,05–1,0 мас.%. Из полученных сплавов в графитовой изложнице отливали цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм для исследования теплоемкости.

Теплоемкость сплава АЖ4.5 с оловом измеряли в режиме охлаждения по методикам, описанным в работах [19, 20]. Для определения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял фиксировать результаты измерений прямо на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляла 0,1 °С, временной интервал фиксации температуры — 10 с. Относительная ошибка измерения температуры была равна $\pm 1\%$ в интервале от 40 до 400 °С и $\pm 2,5\%$ — выше 400 °С. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4 %.

Измерение теплоемкости проводилось на установке¹, схема которой представлена на рис. 1. Электродпечь 3, смонтированная на стойке 6, могла перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец 4 и эталон 5 (которые также могли перемещаться) представляли собой цилиндры с высверленными с одного конца каналами, в которые были вставлены термопары. Концы хромель-алюмелевых термопар были подведены к цифровому многоканальному термометру 7, который подсоединялся к компьютеру 8.

После включения электродпечи 3 через автотрансформатор 1 устанавливали нужную температуру с помощью терморегулятора 2. По показаниям цифрового многоканального термометра 7 отмечали значение начальной температуры. Измеряемый образец 4 и эталон 5 помещали в электродпечь 3 и нагревали до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере 8. Далее измеряемый образец 4 и эталон 5 одновременно выдвигали из электродпечи 3. С этого момента снижение температуры фиксировалось. Показания цифрового термометра 7 на компьютере 8 регистрировались через фиксированное время (от 0,1 до 20 с). Образец и эталон охлаждали ниже 30 °С.

Обработку результатов измерений осуществляли с помощью программы «MS Excel». Графики строились с использованием программы «Sigma Plot». Коэффициент корреляции $R_{\text{корр}} \geq 0,999$ подтверждал правильность выбора аппроксимирующей функции.

¹ Малый патент Респ. Таджикистан № ТЖ 877, приоритет изобретения от 20.04.2017 г.

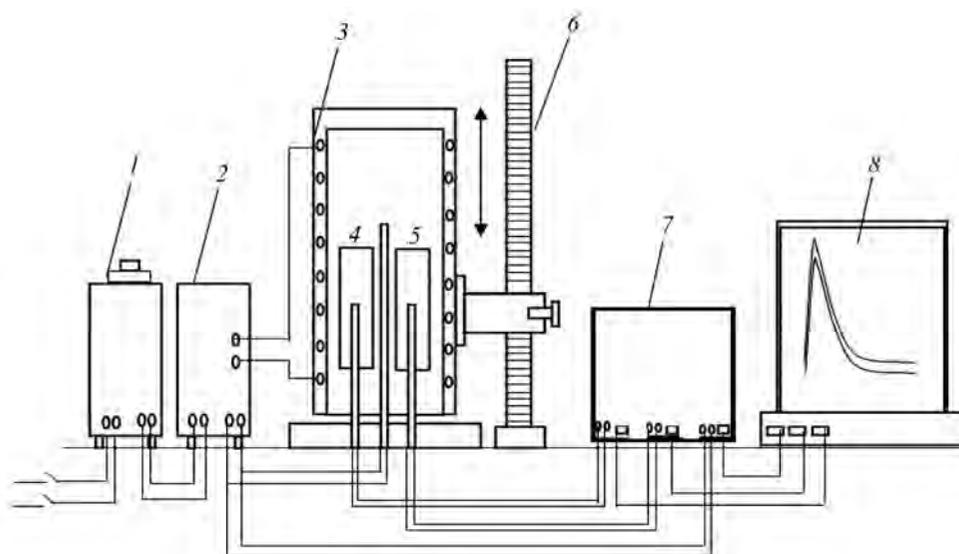


Рис. 1. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения
 1 – автотрансформатор, 2 – терморегулятор, 3 – электропечь, 4 – измеряемый образец, 5 – эталон, 6 – стойка электропечи, 7 – многоканальный цифровой термометр, 8 – регистрирующий прибор (компьютер)

Полученные зависимости скорости охлаждения сплавов описываются уравнением вида

$$T = -a \exp(-b\tau) - p \exp(k\tau), \quad (8)$$

где a, b, p, k – постоянные для данного образца; τ – время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (8) по τ , получаем уравнение

$$dT/d\tau = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (9)$$

По формуле (9) нами были вычислены скорости охлаждения эталона и образцов из сплава АЖ4.5 с оловом.

Результаты и их обсуждение

Зависимость $C_p^0 = f(T)$ для изучаемых сплавов представлена на рис. 2. Процессы охлаждения для всех образцов достаточно близки, и температуры идентично уменьшаются. При охлаждении на кривых $T = f(\tau)$ для образцов из сплава АЖ4.5 с оловом не обнаружены термические остановки, связанные с фазовым переходом или превращением.

Обработкой кривых охлаждения установлены экспериментальные значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk уравнения (9), которые приведены в табл. 1.

Кривые скорости охлаждения сплавов представлены на рис. 3.

Расчет скорости охлаждения образцов проводился по уравнению (9).

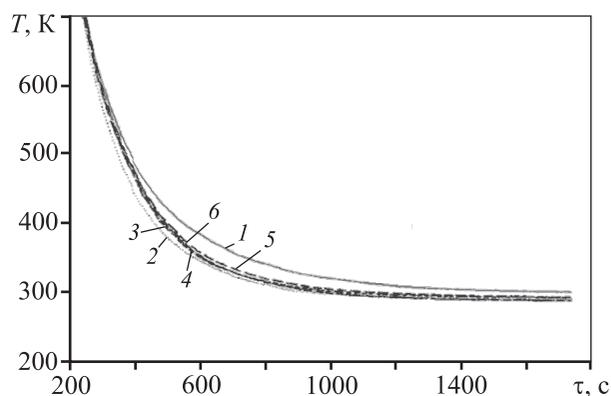


Рис. 2. Графики зависимости температуры от времени охлаждения для образцов из сплава АЖ4.5 с оловом и эталона (Cu марки М00)
 1 – эталон, 2 – сплав АЖ4.5 (А), 3 – (А) + 0,05 Sn, 4 – (А) + 0,1 Sn, 5 – (А) + 0,5 Sn, 6 – (А) + 1,0 Sn

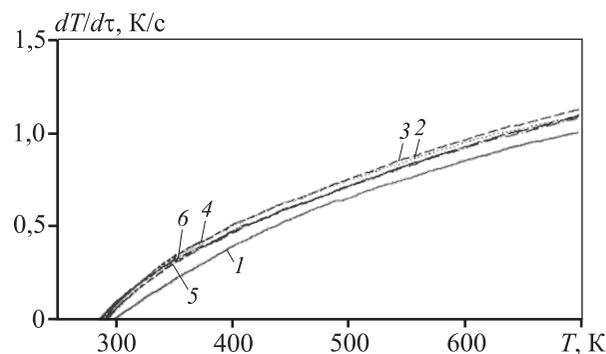


Рис. 3. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из эталона (Cu) и сплава АЖ4.5 с оловом
 1 – эталон, 2 – сплав АЖ4.5 (А), 3 – (А) + 0,05 Sn, 4 – (А) + 0,1 Sn, 5 – (А) + 0,5 Sn, 6 – (А) + 1,0 Sn

Таблица 1

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (9) для образцов из сплава АЖ4.5 с оловом (мас.%)

Сплав	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-12}, c^{-1}$	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk \cdot 10^{-10}, K \cdot c^{-1}$
АЖ4.5 (А)	728,04	3,61	281,27	2,82	2,62	7,93
(А) + 0,05 Sn	752,66	3,50	282,80	3,15	2,64	8,92
(А) + 0,1 Sn	746,98	3,38	278,06	3,42	2,52	9,52
(А) + 0,5 Sn	754,43	3,41	283,70	3,17	2,58	9,01
(А) + 1,0 Sn	730,57	3,38	278,50	3,28	2,47	9,13
Эталон (Cu марки М00)	703,64	3,15	292,68	2,58	2,21	7,54

Таблица 2

Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (10) для эталона и сплава АЖ4.5 с оловом (мас.%)

Сплав	$a, Дж/(кг \cdot K)$	$b, Дж/(кг \cdot K^2)$	$c, Дж/(кг \cdot K^3)$	$d \cdot 10^{-5}, Дж/(кг \cdot K^4)$	Коэффициент корреляции $R^2, \%$
АЖ4.5 (А)	-4401,48	31,54	-0,0594	3,68	0,9544
(А) + 0,05 Sn	-2988,39	24,24	-0,0449	2,74	0,9567
(А) + 0,1 Sn	-2034,34	17,77	-0,0330	2,03	0,9613
(А) + 0,5 Sn	-2563,68	20,85	-0,0382	2,32	0,9627
(А) + 1,0 Sn	-2067,21	17,90	-0,0336	2,08	0,9624
Эталон (Cu марки М00)	324,454	0,28	$2,87 \cdot 10^{-4}$	142	1,00

Для определения удельной теплоемкости сплава АЖ4.5 с оловом использовали формулу (7). Были получены полиномы температурной зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом, описываемые уравнением типа [14]:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (10)$$

Значения коэффициентов в уравнении (10) представлены в табл. 2.

На рис. 4 и в табл. 3 приведены результаты расчетов температурной зависимости удельной теплоемкости эталона (Cu) и сплава АЖ4.5 с оловом. Видно, что в исследованном температурном интервале теплоемкость сплава АЖ4.5 с оловом с ростом температуры увеличивается, а у меди — изменяется незначительно. Легирование сплава АЖ4.5 оловом уменьшает его теплоемкость.

Из табл. 3 видно, что экспериментально установленные величины теплоемкости для меди и свинца хорошо согласуются с данными, приведенными в справочниках [21–23]. Это подтверждает достоверность экспериментально установленных значений теплоемкости для изученных сплавов в зависимости от температуры. В литературе не было обнару-

жено сведений о коэффициенте теплоотдачи меди, чтобы сравнить с полученными нами данными.

Используя вычисленные данные по теплоемкости сплава АЖ4.5, легированного оловом, и экспериментально полученные скорости охлаждения образцов, был рассчитан коэффициент теплоотда-

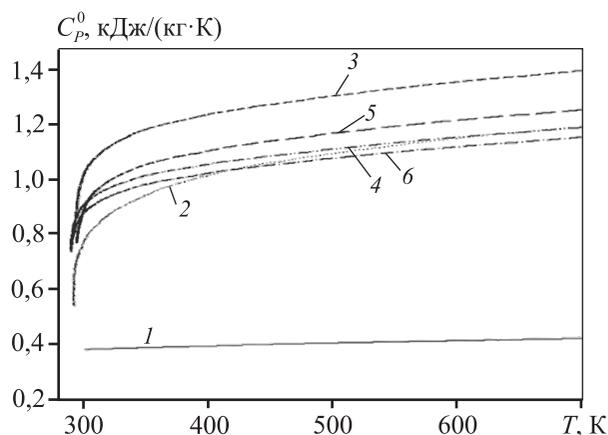


Рис. 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом

1 — эталон, 2 — сплав АЖ4.5 (А), 3 — (А) + 0,05 Sn, 4 — (А) + 0,1 Sn, 5 — (А) + 0,5 Sn, 6 — (А) + 1,0 Sn

Таблица 3

Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p^0 , кДж/(кг·К)) эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом (мас.%)

Сплав	T, К					Рост C_p^0 , %
	300	400	500	600	700	
АЖ4.5 (А)	0,71	1,07	1,12	1,09	1,19	67,61
(А) + 0,05 Sn	0,98	1,28	1,30	1,31	1,37	39,79
(А) + 0,1 Sn	0,87	1,10	1,14	1,14	1,20	37,93
(А) + 0,5 Sn	0,88	1,15	1,22	1,21	1,28	45,45
(А) + 1,0 Sn	0,84	1,04	1,08	1,06	1,13	34,52
Рост C_p^0 , %	18,31	-2,80	-3,57	-2,75	-5,04	
Эталон (Cu марки М00)	0,38	0,40	0,41	0,42	0,43	13,16
Cu [21]	0,38	0,39	0,41	0,42	0,43	0,43
Pb [22]	128	132,8	140,83	—	—	—
Pb [23]	119,12	128,43	182,58	—	—	—
Pb (С2) (по нашим данным)	96,38	138,67	182,58	—	—	—

Таблица 4

Температурные зависимости изменения термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом (мас.%) и эталона (Cu марки М00)

Сплав	T, К				
	300	400	500	600	700
$H^0(T) - H^0(T_0)$, кДж/кг					
АЖ4.5 (А)	1,2997	93,4342	204,2437	314,2882	426,2077
(А) + 0,05 Sn	1,8099	117,5107	249,3105	381,3894	514,3672
(А) + 0,1 Sn	1,6169	102,2324	215,0849	328,9844	444,9209
(А) + 0,5 Sn	1,6248	105,6605	225,1981	346,4778	469,6595
(А) + 1,0 Sn	1,5489	97,9279	205,3869	312,8859	421,8649
Эталон (Cu марки М00)	0,7120	39,8675	80,1667	121,4190	163,5190
$S^0(T) - S^0(T_0)$, кДж/(кг·К)					
АЖ4.5 (А)	0,0043	0,2669	0,5140	0,7147	0,8870
(А) + 0,05 Sn	0,0061	0,3369	0,6308	0,8716	1,0765
(А) + 0,1 Sn	0,0054	0,2933	0,5450	0,7527	0,9313
(А) + 0,5 Sn	0,0054	0,3029	0,5693	0,7905	0,9802
(А) + 1,0 Sn	0,0052	0,2810	0,5207	0,7167	0,8846
Эталон (Cu марки М00)	0,0024	0,1149	0,2048	0,2800	0,3449
$G^0(T) - G^0(T_0)$, кДж/кг					
АЖ4.5 (А)	-0,00401	-13,34	-52,7514	-114,545	-194,726
(А) + 0,05 Sn	-0,0056	-17,2368	-66,0655	-141,587	-239,175
(А) + 0,1 Sn	-0,005	-15,1075	-57,4084	-122,617	-206,962
(А) + 0,5 Sn	-0,00502	-15,4841	-59,4749	-127,813	-216,512
(А) + 1,0 Sn	-0,00479	-14,4773	-54,944	-117,133	-197,334
Эталон (Cu марки М00)	-0,0022	-6,10716	-22,2427	-46,5847	-77,9021
Примечание. $T_0 = 298,15$ К.					

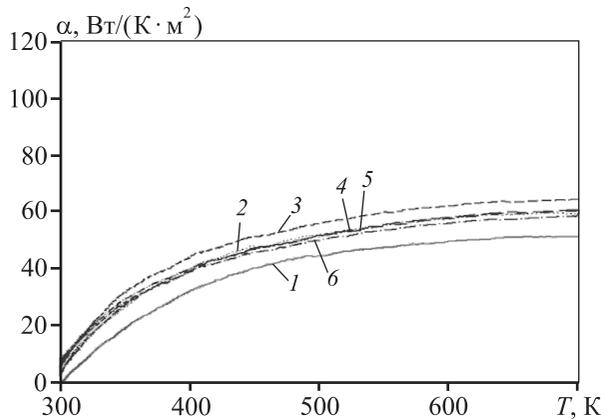


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом

1 – эталон, 2 – сплав АЖ4.5 (А), 3 – (А) + 0,05 Sn, 4 – (А) + 0,1 Sn, 5 – (А) + 0,5 Sn, 6 – (А) + 1,0 Sn

чи $\alpha(T)$ (Вт/(К·м²)) для эталона (Cu) и сплава АЖ4.5 с оловом по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_p^0 m (dT/d\tau)}{(T - T_0) S}. \quad (11)$$

Для сплава АЖ4.5 с оловом температурная зависимость коэффициента теплоотдачи представлена на рис. 5.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (12)–(14) для сплава АЖ4.5 с оловом были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (10):

$$H^0(T) - H^0(T_0) = a(T - T_0) - \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \quad (12)$$

$$S^0(T) - S^0(T_0) = a \ln(T/T_0) + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \quad (13)$$

$$G^0(T) - G^0(T_0) = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)]. \quad (14)$$

Результаты расчетов температурной зависимости изменений энтальпии (H^0), энтропии (S^0) и энергии Гиббса (G^0) для эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом по уравнениям (12)–(14) через 100 К представлены в табл. 4.

Выводы

1. В режиме охлаждения исследованы температурная зависимость теплоемкости и изменения

термодинамических функций сплава АЖ4.5 с оловом.

2. Получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) для эталона (Cu марки М00) и сплава АЖ4.5 с оловом, которые описываются с коэффициентом корреляции $R_{\text{корр}} \geq 0,999$.

3. Установлено, что добавки олова незначительно влияют на теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава АЖ4.5.

Литература/References

1. Луц А.Р., Суслина А.А. Алюминий и его сплавы. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2013.
Luts A.R., Suslina A.A. Aluminum and his alloys. Samara: Samara State Technical University, 2013 (In Russ.).
2. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение): Справочник. Под ред. И.Н. Фридляндера. Киев: КОМИТЕХ, 2005.
Beletsky V.M., Krivov G.A. Aluminum alloys (structure, properties, technology, application). Ed. I.N. Fridlyander. Kiev: KOMITEKh, 2005 (In Russ.).
3. Stanford N., Atwell D., Beer A., Davies C., Barnett M.R. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 59. No. 7. P. 772–775.
4. Menan F., Henaff G. Synergistic action of fatigue and corrosion during crack growth in the 2024 aluminum alloy. *Procardia Eng.* 2010. Vol. 2. No. 1. P. 1441–1450.
5. Hu X.W., Jiang F.G., Yan H. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy. *J. Alloys Compd.* 2012. P. 538–544.
6. Fragomeni J., Wheeler R., Jata K.V. Effect of single and duplex aging on precipitation response, microstructure, and fatigue crack behavior in Al–Li–Cu alloy AF/C-458. *J. Mater. Eng. Perform.* 2005. Vol. 14 (1). P. 18–27.
7. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Metallurgiya, 1979.
Mondolfo L.F. Structure and properties of aluminum alloys. Moscow: Metallurgiya, 1979 (In Russ.).
8. Wang M.J., Chen L., Wang Z.X. Effect of rare earth addition on continuous heating transformation of a high speed steel for rolls. *J. Rare Earths.* 2012. Vol. 30. P. 84–89.
9. Hunkeler F., Bohni H. Mechanism of pit growth on aluminum under open circuit conditions. *Corrosion* (USA). 1984. Vol. 40. No. 10. P. 534–540.

10. *Foley R.T.* Localized corrosion of aluminum alloys. *Corrosion (USA)*. 1986. No. 56. Vol. 42. P. 277–278.
11. *Chen X.G.* Growth mechanisms of intermetallic phases in DC cast AA1XXX alloys. *Essential Readings in Light Metals*. Vol. 3. Cast shop for aluminum production. 2013. P. 460–465.
12. *Grange D.A.* Microstructure control in ingots of aluminum alloys with an emphasis on grain refinement. *Essential Readings in Light Metals*. Vol. 3. Cast shop for aluminum production. 2013. P. 354–365.
13. *Geoffrey K.* Sigworth fundamentals of solidification in aluminum castings. *Int. J. Metalcast*. 2014. Vol. 8. Iss. 1. P. 7–20.
14. *Старк Б.В.* Явления нагрева в муфельных печах. *Журн. рус. металлург. об-ва*. 1926. No. 2. С. 184–198. *Stark B.V.* The heating phenomena in the muffle furnaces. *Zhurnal russkogo metallurgicheskogo obshchestva*. 1926. No. 2. P. 184–198 (In Russ.).
15. *Иванцов Г.П.* Нагрев металла (теория и методы расчета). Свердловск; М.: Металлургиздат, 1948. *Ivantsov G.P.* Heating of metal (theory and methods of calculation). Sverdlovsk; Moscow: Metallurgizdat, 1948 (In Russ.).
16. *Багницкий В.Е.* Обратные связи в физических явлениях. Германия: LAP (Lambert Acad. Publ.), 2014. *Bagnitsky V.E.* Feedback in the physical phenomena. Germany: LAP (Lambert Acad. Publ.), 2014 (In Russ.).
17. *Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Иброхимов Н.Ф.* Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплава АК12М2, модифицированного стронцием. *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2017. No. 41 (67). С. 22–26. *Zokirov F.Sh., Ganiev I.N., Berdiev A.E., Ibrokhimov N.F.* Temperature dependence of thermal capacity and thermodynamic functions of the AK12M2 alloy modified by strontium. *Izvestiya SPbGTI (TU)*. 2017. No. 41 (67). P. 22–26 (In Russ.).
18. *Ganiev I.N., Mulloeva N.M., Nizomov Z., Obidov F.U.* Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb–Ca system. *High Temp*. 2014. Vol. 52. Iss. 1. P. 138–140.
19. *Obidov Z.R., Amini R.N., Ganiev I.N., Nizomov Z.* Temperature dependence of thermodynamic properties of Zn–5Al and Zn–55Al alloys with magnesium. *Orient. J. Chem*. 2012. Vol. 28. No. (2). P. 841–846.
20. *Ibrokhimov N.F., Ganieva N.I., Ibrokhimov S.Z., Ganiev I.N., Nizomov Z.* Effect of cerium on the thermophysical properties of AMG2 alloy. *Phys. Met. Metallogr*. 2016. Vol. 117. No. 1. P. 49–53.
21. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справ. изд. М.: Металлургия, 1989. *Zinov'ev V.E.* Heatphysical properties of metals at high temperatures: Reference book. Moscow: Metallurgiya, 1989 (In Russ.).
22. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Задачи по неорганической химии: Учеб. пос. для хим.-технол. вузов. Под ред. Р.А. Лидина. М.: Высш. шк., 1990. *Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L.* Tasks in inorganic chemistry: Educational manual. Ed. R.A. Lidin. Moscow: Vysshaya shkola, 1990 (In Russ.).
23. *Равдель А.А., Пономарева А.М.* Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.М. Пономаревой, А.А. Равделя. Изд. 8, перераб. Л.: Химия, 1983. *Ravdel' A.A., Ponomareva A.M.* Short reference book of physical and chemical sizes. Eds. A.M. Ponomareva, A.A. Ravdel'. Ed. 8. Leningrad: Khimiya, 1983 (In Russ.).

АНАЛИЗ СХЕМЫ НЕРАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ВЫДАВЛИВАНИЯ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПОЛУЧЕНИЮ ЛИСТОВОГО МАГНИЯ В ХОЛОДНОМ СОСТОЯНИИ

© 2019 г. **Ю.Н. Логинов, А.Ю. Волков, Б.И. Каменецкий**

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 25.05.18 г., доработана 02.07.18 г., подписана в печать 05.07.18 г.

Выполнена оценка схем деформации прокатки, равноканального углового прессования и неравноканального углового прессования. Отмечено, что при прокатке затруднителен перевод заготовки круглого сечения в прямоугольное сечение с малой толщиной. Эту проблему не удастся решить также применением равноканального углового прессования. В связи с этим предложено применять для проработки литой структуры магния схему неравноканального углового прессования. Описана методика эксперимента, основанная на холодном выдавливании цилиндров диаметром 42 мм и высотой 40 мм. Полоса на выходе имела ширину 40 мм и толщину 1 мм. Определенное через соотношение площадей относительное обжатие материала заготовки составило 96 % при коэффициенте вытяжке 17. Удельные давления на пуансоне в начале процесса выдавливания составляли 1200–1300 МПа, а усилие выдавливания находилось в пределах 1670–1800 кН. Листовую заготовку разрезали на мерные длины, которые прокатывали при комнатной температуре в фольги толщиной 50 и 10 мкм без промежуточных отжигов. Прокатку осуществляли на стане Дуо с относительными обжатиями 12–20 % при средней скорости 0,1 м/с. Для изготовления фольги толщиной 50 мкм было выполнено 20 проходов с суммарным относительным обжатием 95 %. Результаты компьютерного моделирования методом конечных элементов показали, что постоянное значение степени деформации достигается на довольно значительном расстоянии от переднего торца, которое оценено как 50-кратная толщина полосы. С помощью расчета поля скоростей деформации определена конфигурация очага деформации. Проведена оценка энергетических затрат. В результате выполненного комплекса расчетных и экспериментальных работ было установлено следующее: за одну операцию при комнатной температуре удастся изготовить из цилиндрической литой магниевой заготовки тонкую листовую заготовку, которая обладает уровнем пластичности, достаточным для последующей листовой прокатки. Полученная в предлагаемом процессе листовая заготовка имеет высокий уровень проработки пластической деформацией, что создается за счет схемы формоизменения с наличием высокого уровня деформаций удлинения и сдвига. Несмотря на высокий уровень давлений, которые приходится применять для создания схемы всестороннего сжатия, с учетом отсутствия необходимости нагрева заготовки, энергетические затраты оказываются не выше, чем в традиционных процессах обработки.

Ключевые слова: литой магний, холодная обработка, угловое прессование, сжимающие напряжения, пластическая деформация, метод конечных элементов.

Логинов Ю.Н. — докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением Института новых материалов и технологий УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28), ст. науч. сотр. Института физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН (ИФМ УрО РАН) (620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18).
E-mail: j.n.loginov@urfu.ru.

Волков А.Ю. — докт. техн. наук, зав. лабораторией прочности ИФМ УрО РАН. E-mail: volkov@imp.uran.ru.

Каменецкий Б.И. — канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории прочности ИФМ УрО РАН.
E-mail: kamenetski@imp.uran.ru.

Для цитирования: Логинов Ю.Н., Волков А.Ю., Каменецкий Б.И. Анализ схемы неравноканального углового выдавливания применительно к получению листового магния в холодном состоянии. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2019. No. 1. С. 59–66. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-59-66.

Loginov Yu.N., Volkov A.Yu., Kamenetsky B.I.

Analysis of non-equal-channel angular pressing scheme applied for obtaining magnesium sheet in cold state

Deformation patterns of rolling, equal-channel angular pressing and non-equal-channel angular pressing were evaluated. It is noted that when rolling, it is difficult to transfer a circular section preform into a rectangular section with a small thickness. This problem cannot be solved using equal-channel angular pressing. In connection with this, it is proposed to use a non-equal-channel angular

pressing pattern to study the cast structure of magnesium. An experimental procedure based on cold extrusion of cylinders with a diameter of 42 mm and a height of 40 mm is described. The strip at the outlet was 40 mm in width and 1 mm in thickness. The percentage reduction of the preform material determined by the ratio of areas was 96 % with a draw ratio of 17. The specific pressures on the punch at the beginning of the extrusion process were 1200–1300 MPa, and extrusion force was 1670–1800 kN. The preform was cut into lengths that were rolled at a room temperature into 50 and 10 μm thick foils without intermediate annealing. Rolling was carried out on the Duo mill with a percentage reduction of 12–20 % at an average speed of 0,1 m/s. 20 passes were performed with a total relative reduction of 95 % to make the 50 μm thick foil. The results of computer simulation by the finite element method demonstrated that the constant value of the deformation degree is achieved at a rather considerable distance from the front end estimated as 50 times the thickness of the strip. The deformation rate field was calculated to determine the configuration of the deformation center. Energy costs were estimated. As a result of the completed set of calculated and experimental work, it was possible to establish the following – it is possible to produce a thin sheet preform from a cylindrical cast magnesium blank in one operation at a room temperature. The sheet blank has a level of ductility sufficient for subsequent sheet rolling. The sheet blank obtained in the proposed process has a high level of plastic deformation elaboration created due to the forming pattern with the high level of elongation and shear deformation. Despite the high level of pressure that must be applied to create a comprehensive compression scheme taking into account the lack of the need to heat the preform, energy costs are no higher than in traditional treatment processes.

Keywords: cast magnesium, cold treatment, angular pressing, compressive stresses, plastic deformation, finite element method.

Loginov Yu.N. – Dr. Sci. (Tech.), prof. of the Department of pressure treatment of metals of the Institute of New Materials and Technologies of Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 28), senior researcher of M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMP UB RAS) (620108, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskaya str., 18). E-mail: j.n.loginov@urfu.ru.

Volkov A.Yu. – Dr. Sci. (Tech.), head of Strength Laboratory of IMP UB RAS. E-mail: volkov@imp.uran.ru.

Kamenetsky B.I. – Cand. Sci. (Tech.), leading researcher of Strength Laboratory of IMP UB RAS. E-mail: kamenetski@imp.uran.ru.

Citation: Loginov Yu.N., Volkov A.Yu., Kamenetsky B.I. Analysis of non-equal-channel angular pressing scheme applied for obtaining magnesium sheet in cold state. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 1. P. 59–66 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-59-66.

Актуальность проблемы и цель работы

Магний по своим запасам, по сравнению с другими металлами, широко распространен в земной коре и имеет меньшую плотность, чем алюминий и тем более железо, поэтому в последнее время предлагается все большее количество областей его применения — от аэрокосмической отрасли до мобильной телефонии [1, 2].

Традиционная технология изготовления тонкой листовой заготовки из магниевых сплавов подразумевает горячую пластическую деформацию слитка [3, 4], например плоской прокаткой [5, 6], что часто не спасает от появлений трещин на свободных поверхностях заготовок [7]. Метод горячей деформации, выбор которого обусловлен необходимостью повышения технологической пластичности магния и его сплавов [8], характеризуется следующими недостатками: большие затраты энергии, окисление, длительность цикла изготовления, значительное количество технологических и вспомогательных операций, отсутствие возможности получения мелкозернистой структуры и улучшенных свойств деформированных изделий.

При необходимости осуществления холодной деформации приходится прибегать к схемам, реализующим высокий уровень сжимающих напря-

жений [9, 10]. Пониженная пластичность объясняется особенностями механизмов пластической деформации магния, обладающего ГПУ-решеткой: при низких температурах обработки скольжение происходит только в базисных плоскостях. При увеличении температуры деформации задействуются и другие системы скольжения, в результате чего пластичность магния и его сплавов повышается [11, 12].

Авторами ряда работ предлагалось для проработки структуры магния и сплавов применять режим накопления пластической деформации [13, 14] — либо методом закручивания под давлением заготовок [15], либо методом равноканального углового прессования (РКУП) [16–18], однако последнее тоже за редким исключением [19] использовалось при повышенной температуре металла. Можно отметить, что одноразовое РКУП не приводит к существенному накоплению деформаций, которые к тому же распределяются неоднородно [20]. Еще одна особенность существующих технологий получения плоского магниевых проката состоит в том, что приходится отливать для последующей прокатки слябовую заготовку прямоугольного сечения. Более дешевый способ разли-

ки — получение литой заготовки круглого сечения, но для ее превращения в сляб требуется довольно дорогая операция многоступенчатойковки (например, такую схему применяют в технологии производства плоского проката из титановых сплавов). Слябовые заготовки из магниевых сплавов обладают невысоким уровнем пластичности, поэтому приходится использовать дорогостоящий гомогенизирующий отжиг [21].

Целью настоящей работы является анализ схемы неравноканального углового выдавливания применительно к получению листового магния в холодном состоянии.

Оценка схем деформации

Переход от одной схемы деформации к другой требует рассмотрения их достоинств и недостатков. На рис. 1, *а* изображена схема прокатки, традиционно применяемая для получения плоской заготовки. Заготовку 1 прямоугольного сечения обжимают валки 2 и 3, уменьшая ее толщину. Использование в этой схеме деформации круглой заготовки крайне нежелательно из-за малых разовых обжатий, что само по себе создает напряженное состояние с превалированием растягивающих напряжений; форма заготовки еще более ухудшает напряженное состояние, что провоцирует появление трещин.

На рис. 1, *б* показана схема РКУП, в которой круглая заготовка 4 помещается в полость контейнера 5 и выдавливается пуансоном 6 в пересекающийся канал того же сечения. Круглые заготовки применяют вследствие возмож-

ности изготовления их с наименьшими затратами. Наличие пересекающихся каналов равных диаметров позволяет повторять процесс деформации многократно с целью лучшей проработки структуры металла [22]. Определенный уровень деформации создается за счет наличия сдвигов на границе пересечения двух каналов. Однако форма конечного продукта остается круглой в поперечном сечении, и для перевода сечения в прямоугольное требуется использовать дополнительные методы обработки, что является недостатком.

На рис. 1, *в* отображена схема неравноканального углового прессования (НРКУП), в которой круглая заготовка 4 помещается в полость контейнера 5 и выдавливается пуансоном 6 в пересекающийся канал прямоугольного сечения. Здесь задача изменения формы решена в самом процессе прессования. К деформации сдвига, достигаемой на границе пересечения каналов, добавляется деформация, обеспечиваемая двумя дополнительными механизмами: за счет коэффициента вытяжки при уменьшении площади поперечного сечения и путем перевода круглого сечения в прямоугольное. Таким образом, вместо одного фактора, воздействующего на структуру металла в РКУП, в схеме НРКУП появляется целых три.

Методика эксперимента

Заготовки в форме цилиндров диаметром 42 мм и высотой 40 мм изготавливали из чушки магния химического состава Mg90 по ГОСТ 804-93, выдерживая направление оси цилиндров вдоль столбчатой структуры зерен.

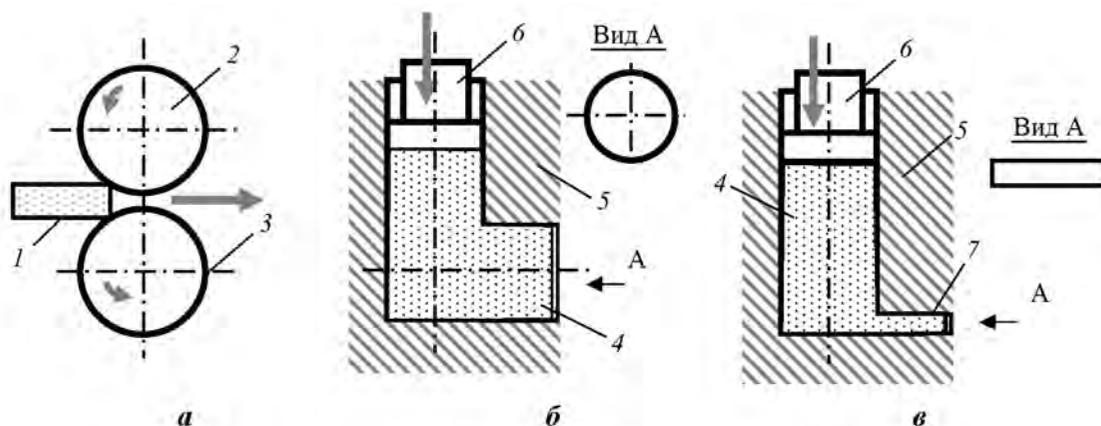


Рис. 1. Сравнение схем деформации прокаткой (*а*), РКУП (*б*) и НРКУП (*в*)

1 — слиток прямоугольного сечения; 2 и 3 — гладкие валки; 4 — круглая заготовка; 5 — контейнер; 6 — пуансон; 7 — канал прямоугольного сечения



Рис. 2. Микроструктура поверхности исходного листа (*а*), фольги толщиной 120 мкм (относительное обжатие 88 %) (*б*) и фольги толщиной 10 мкм (относительное обжатие 99 %) (*в*)

Торцы и боковую поверхность заготовок смазывали составом на основе смеси воска и дисульфида молибдена и устанавливали в канал контейнера по схеме, изображенной на рис. 1, *в*.

Полоса на выходе имела ширину 40 мм и толщину 1 мм. Определенное через соотношение площадей относительное обжатие материала заготовки составило 96 % при коэффициенте вытяжки 17. Удельные давления на пуансоне в начале процесса выдавливания находились в пределах 1200–1300 МПа, а усилие выдавливания — в диапазоне 1670–1800 кН.

Наличие больших удельных давлений до 1300 МПа говорит о том, что в реализованной схеме всестороннего сжатия среднее нормальное напряжение (гидростатическое давление) также достигает больших величин, поскольку принято считать, что радиальные и тангенциальные напряжения в схеме прессования оцениваются в пределах 60–80 % от удельного давления. Именно этот фактор позволил добиться отсутствия разрушения.

Получение на этом этапе холодной деформацией заготовки из магния толщиной 1 мм из литого слитка без трещинообразования является несомненным достижением, реализованным при использовании описанной схемы деформации. Для проверки пластических свойств продолжили опыты в области холодной деформации.

Листовую заготовку разрезали на мерные длины, которые прокатывали при комнатной температуре в фольги толщиной 50 и 10 мкм без промежуточных отжигов. Прокатку проводили на стане Дуо с относительными обжатиями 12–20 % при средней скорости 0,1 м/с. Для изготовления фольги толщиной 50 мкм было выполнено 20 проходов с суммарным относительным обжатием 95 %.

Такой способ позволяет за одну операцию при комнатной температуре изготовить из литой маг-

ниевой заготовки тонкую листовую заготовку, при этом величины удельных нагрузок на пуансоне составляют ~12 пределов прочности магния. В результате реализации предложенной схемы выдавливания осуществляется при очень высоком уровне сжимающих напряжений, что предотвращает образование пор и микротрещин, обеспечивая повышение пластических свойств.

На рис. 2, *а* показана микроструктура исходного листа, на рис. 2, *б* — магниевой фольги толщиной 120 мкм (относительное обжатие 88 %), а на рис. 2, *в* — магниевой фольги толщиной 10 мкм (относительное обжатие 99 %). В результате электронно-микроскопических исследований было установлено, что нормали к плоскости базиса некоторых зерен имеют углы с нормалью к плоскости заготовки до 30°. Трещин и других дефектов на поверхности фольги обнаружено не было. При изготовлении фольги толщиной 10 мкм было выполнено 27 проходов с суммарным относительным обжатием 99 %, трещин и других дефектов не наблюдалось.

При холодной прокатке листовой заготовки, имеющей мелкозернистую структуру, формируются новые зерна и ячеистая субструктура. Как следствие, происходит дальнейшее измельчение структурных элементов и отмечается более острая текстура базиса за счет уменьшения интенсивности накопленных сдвиговых деформаций по толщине листовой заготовки. Размер зерен в фольгах не превышал 5 мкм, а в ячеистой субструктуре наблюдались кристаллиты с большеугловыми ориентировками и размерами 0,2–0,7 мкм. Эти результаты указывают на постоянно действующие при прокатке магния обратимые механизмы деформации: динамической рекристаллизации и формирования субструктуры в новых зернах, которые обеспечивают измельчение структуры и способность к дальнейшей деформации.

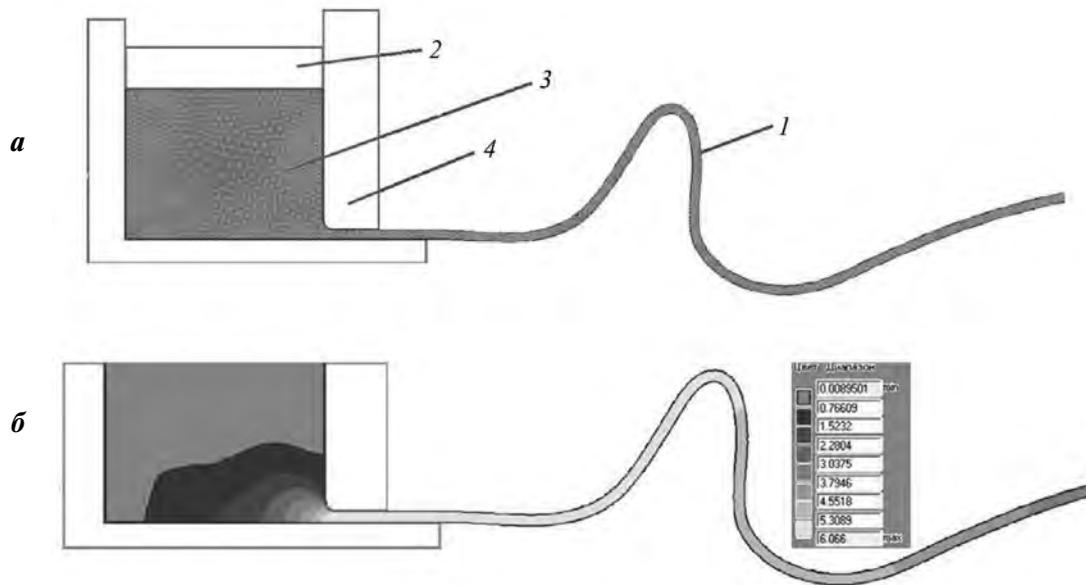


Рис. 3. Решение задачи с сеткой конечных элементов (*а*) и распределение степени деформации сдвига по длине полосы (*б*)
 1 – полоса; 2 – пуансон; 3 – заготовка; 4 – контейнер

Результаты компьютерного моделирования

Для решения задачи применяли систему расчета пластического деформирования РАПИД-2D, разработанную в Уральском федеральном университете [23]. В данном случае пришлось ограничиться плоской постановкой задачи при поперечном размере контейнера 42 мм и толщине полосы $h = 2$ мм. Трение задано законом Зибеля, показатель трения в процессе равен 0,2.

Если воспользоваться обычным подходом, принятым в практике прессования, то следует рассчитать коэффициент вытяжки и по нему определить степень деформации в металле. При плоской постановке задачи коэффициент вытяжки равен $\lambda = 42/2 = 21$, степень деформации $\epsilon = \ln \lambda = 3,04$, а степень деформации сдвига $\Lambda = \sqrt{3\epsilon} = 5,27$.

На рис. 3, *а* приведены результаты решения задачи для такой геометрии инструмента. Полоса 1 выпрессована воздействием пуансона 2 на заготовку 3 из отверстия контейнера 4. Изгиб пресс-изделия специально не задавался, он обусловлен алгоритмом работы интерфейса. На рис. 3, *б* представлено распределение степени деформации сдвига (Λ) по длине отпрессованной полосы. Видно, что максимальное значение Λ достигается на довольно значительном расстоянии от переднего торца, которое оценено как 50-кратная

толщина полосы. Таким образом, передняя часть полосы может остаться недостаточно проработанной. Также видно, что по толщине полосы не наблюдается неравномерности распределения деформации.

Для оценки формы очага деформации применяли безразмерную относительную величину интенсивности скоростей деформаций сдвига $H_0 = H/(v/h)$, где H – интенсивность скоростей деформаций сдвига, v – скорость перемещения пуансона; h – толщина полосы. На рис. 4 показано распределение величины H_0 вблизи контура выхода металла из контейнера. Видно, что сам очаг де-

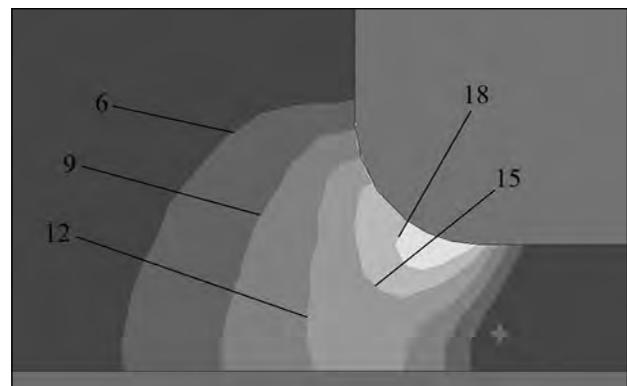


Рис. 4. Форма очага деформации в виде линий равного уровня (значения указаны) относительной (безразмерной) интенсивности скоростей деформаций сдвига H_0

формации локализован вблизи выходного канала и имеется максимум H_0 вблизи точки пересечения двух каналов.

Выяснилось, что на начальной стадии прессования, пока не сформировался стационарный очаг деформации, степень деформации сдвига может достигать значения 3,81, а на установившейся стадии — 4,43. Таким образом, степень деформации оказывается меньше ожидаемой на 20 %. Здесь можно отметить, что степень деформации могла оказаться выше расчетной, так как не учтены дополнительные сдвиги, возникающие при смене направления перемещения металла.

Расчетами выявлено, что в предлагаемом методе прессования общий уровень деформации обеспечиваются примерно в равных долях деформации удлинения и сдвига.

Оценка энергетических затрат

Использование предлагаемой схемы деформации магния не требует применения нагрева. Однако при этом возникают дополнительные энергетические затраты на выполнение операции обработки давлением в условиях пластической деформации с повышением уровня средних нормальных напряжений.

Как было показано выше, в условиях эксперимента давление выдавливания достигало $p = 1300$ МПа. Для нахождения удельной работы деформации при прессовании (A_m) можно использовать следующую формулу [24]:

$$A_m = \frac{1}{\rho V \eta} \int_0^L P dx = \frac{PL}{\rho V \eta} = \frac{P}{\rho F \eta} = \frac{p}{\rho \eta}, \quad (1)$$

где P и p — усилие и напряжение деформации; L — перемещение активного инструмента; η — коэффициент полезного действия процесса; ρ и V — соответственно плотность и объем деформируемого материала; F — площадь, через которую передается давление. В операции интегрирования условно было принято постоянство усилия деформации, что упростило расчеты.

При реализованных в опыте значениях $\rho = 1,740$ г/см³ и $F = 13,85$ см² и допущении, что $\eta = 0,9$, получим $A_m = 830$ кДж/кг, или 230 кВт·ч/т.

Если реализовать схему деформации, связанную с нагревом магния, то придется рассчитать удельные затраты на нагрев с учетом разницы температур (Δt), теплоемкости (c) и КПД нагрева (η) по формуле

$$Q_m = c \Delta t / \eta. \quad (2)$$

Значения КПД нагревательных устройств ниже величин КПД механических установок, из справочных данных для электрических печей примем $\eta = 0,6$, $\Delta t = 380$ °С, удельная теплоемкость магния $c = 0,975$ кДж/(кг·град), в результате получим $Q_m = 618$ кДж/кг, или 172 кВт·ч/т.

К этим затратам необходимо добавить работу горячей деформации. Эта работа пропорциональна сопротивлению деформации металла. В холодном состоянии сопротивление деформации нагартованного магния составляет около 260 МПа [25], и оно может быть снижено за счет нагрева до 70 МПа [26], т.е. в 3,7 раза, соответственно энергозатраты на собственно горячую деформацию составят $830/3,7 = 224$ кДж/кг, а с учетом нагрева: $224 + 618 = 842$ кДж/кг.

При применении холодной деформации, несмотря на повышенный уровень применяемых давлений, энергозатраты составили 830 кДж/кг, т.е. они оказались соизмеримы с затратами горячей деформации. Следует отметить, что при использовании пламенного нагрева КПД печей окажется ниже примерно в 2 раза, чем это принято в приведенных выше расчетах. В этом случае применение процесса холодной деформации, по сравнению с горячей, окажется энергетически более выгодным. Дополнительный эффект заключается в том, что нет необходимости в рассеянии энергии нагрева заготовок, что характерно для метода горячей деформации, это не провоцирует общее тепловыделение в производстве и не приводит к климатическим аномалиям в виде глобального потепления.

Заключение

В результате выполненного комплекса расчетных и экспериментальных работ по деформации чистого магния методом неравноканального углового прессования удалось установить следующее:

- 1) за одну операцию при комнатной температуре удастся изготовить из цилиндрической литой магниевой заготовки тонкую листовую заготовку;
- 2) листовая заготовка обладает уровнем пластичности, достаточным для последующей листовой прокатки;
- 3) полученная в предлагаемом процессе листовая заготовка имеет высокий уровень проработ-

ки пластической деформацией, что создается за счет схемы формоизменения с наличием высокого уровня деформаций удлинения и сдвига;

4) несмотря на высокий уровень давлений, которые приходится применять для создания схемы всестороннего сжатия, с учетом отсутствия необходимости нагрева заготовки, энергетические затраты оказываются не выше, чем в традиционных процессах обработки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.А03.21.0006), в рамках государственного задания по теме «Давление» № АААА-А18-118020190104-3 и по проекту № 18-10-2-24 Программы УрО РАН.

Литература/References

1. Powell B.R., Krajewski P.E., Luo A.A. Magnesium alloys for lightweight powertrains and automotive structures. In: *Materials, design and manufacturing for lightweight vehicles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010. P. 114—173.
2. Barnett M.R. Forming of magnesium and its alloys. In: *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013. P. 197—231.
3. Рохлин Л.Л. Актуальные проблемы металловедения и применения магниевых сплавов. *Цвет. металлы*. 2006. No. 5. С. 62—66.
Rokhlin L.L. Actual problems of metal science and application of magnesium alloys. *Tsvetnye metally*. 2006. No. 5. P. 62—66 (In Russ.).
4. Hadadzadeh A., Wells M.A. Analysis of the hot deformation of ZK60 magnesium alloy. *J. Magnesium Alloys*. 2017. Vol. 5 (4). P. 369—387.
5. Mehtedi M.E., Dorazio A., Forcellese A., Pieralisi M., Simoncini M. Effect of the rolling temperature on hot formability of ZAM100 magnesium alloy. *Procedia CIRP*. 2018. Vol. 67. P. 493—497.
6. Guo L., Fujita F. Modeling the microstructure evolution in AZ31 magnesium alloys during hot rolling. *J. Mater. Process. Technol.* 2018. Vol. 255. P. 716—723.
7. Zhi C., Ma L., Huang Q., Huang Z., Lin J. Improvement of magnesium alloy edge cracks by multi-cross rolling. *J. Mater. Process. Technol.* 2018. Vol. 255. P. 333—339.
8. Логинов Ю.Н., Буркин С.П., Сапунжи В.В. Изучение упрочнения и разупрочнения магния с учетом анизотропии свойств. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 1999. No. 6. С. 42—46.
Loginov Yu.N., Burkin S.P., Sapunzhi V.V. The study of hardening and softening of magnesium with anisotropic properties. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1999. No. 6. P. 42—46 (In Russ.).
9. Kamenetskii B.I., Loginov Y.N., Kruglikov N.A. Possibilities of a new cold upsetting method for increasing magnesium plastification. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58 (2). P. 124—129.
10. Volkov A.Y., Kliukin I.V. Improving the mechanical properties of pure magnesium through cold hydrostatic extrusion and low-temperature annealing. *Mater. Sci. Eng. A*. 2015. Vol. 627. P. 56—60.
11. Agnew S.R., Duygulu O. A mechanistic understanding of the formability of magnesium: Examining the role of temperature on the deformation mechanisms. *Mater. Sci. Forum*. 2003. Vol. 419—422 (1). P. 177—188.
12. Myshlyayev M.M., McQueen H.J., Mwembela A., Konopleva E. Twinning, dynamic recovery and recrystallization in hot worked Mg—Al—Zn alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 2002. Vol. 337 (1—2). P. 121—133. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00007-2.
13. Dobatkin S.V., Rokhlin L.L., Dobatkina T.V., Timofeev V.N., Nikitina N.I., Popov M.V., Estrin Y., Lapovok R. Structure and properties of Mg—Al—Ca alloy after severe plastic deformation. *Mater. Sci. Forum*. 2008. Vol. 584—586. Pt. 1. P. 559—564.
14. Vinogradov A., Orlov D., Danyuk A., Estrin Y. Effect of grain size on the mechanisms of plastic deformation in wrought Mg—Zn—Zr alloy revealed by acoustic emission measurements. *Acta Mater*. 2013. Vol. 61. No. 6. P. 2044—2056.
15. Čížek J., Procházka I., Smola B., Stulíková I., Kužel R., Matěj Z., Cherkaska V., Islamgaliev R.K., Kulyasova O. Microstructure and thermal stability of ultra fine grained mg and Mg—Gd alloys prepared by high-pressure torsion. *Mater. Sci. Forum*. 2005. Vol. 482. P. 183—186.
16. Kulyasova O.B., Raab G.I., Islamgaliev R.K. Effect of the conditions of severe plastic deformation on the microstructure and mechanical properties of AM60 magnesium alloy. *Russ. metallurgy (Metally)*. 2004. Vol. 1. P. 89—93.
17. Скрыбина Н.Е., Антуков В.Н., Романов П.В., Фрушар Д. Применение метода сеток при изучении процессов равноканального углового прессования магниевых сплавов. *Вестн. Перм. нац. иссл. политехн. ун-та. Механика*. 2015. No. 3. С. 133—145.
Skryabina N.E., Aptukov V.N., Romanov P.V., Frushar D. Application of the grid method in studying the processes of equal-channel angular pressing of magnesium alloys. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika*. 2015. No. 3. P. 133—145 (In Russ.).
18. Suwas S., Gottstein G., Kumar R. Evolution of crystallographic texture during equal channel angular extrusion

- (ECAE) and its effects on secondary processing of magnesium. *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. Vol. 471 (1–2). P. 1–14.
19. *Lei W., Guo H., Liang W.* Microstructure and mechanical properties of pure magnesium after one-pass equal channel angular pressing at room temperature. *Harbin Gongcheng Daxue Xuebao (J. Harbin Eng. Univ.)*. 2017. Vol. 38 (2). P. 309–312.
20. *Логонов Ю.Н., Буркин С.П.* Оценка неравномерности деформаций и давлений при угловом прессовании. *Кузнеч.-штамп. пр-во. Обработка материалов давлением*. 2001. No. 3. С. 29–34.
Loginov Yu.N., Burkin S.P. Evaluation of the unevenness of deformations and pressures in angular extrusion. *Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniem*. 2001. No. 3. P. 29–34 (In Russ.).
21. *Huang Z., Wu X., Fu W.* Effect of homogenization treatment on microstructure and properties of AZ31B magnesium alloy casting slab. *Jinshu Rechuli (Heat Treat. Met.)*. 2014. Vol. 39 (10). P. 116–117.
22. *Martynenko N.S., Lukanova E.A., Serebryany V.N., Goshenkov M.V., Shchetinin I.V., Raab, G.I., Dobatkin S.V., Estrin Y.* Increasing strength and ductility of magnesium alloy WE43 by equal-channel angular pressing. *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. Vol. 712. P. 625–629.
23. *Полищук Е.Г., Жиров Д.С., Вайсбурд Р.А.* Система расчета пластического деформирования РАПИД. *Кузнеч.-штамп. пр-во*. 1997. No. 8. С. 16–19.
Polishchuk E.G., Zhirov D.S., Vaisburd R.A. The system of plastic deformation calculation RAPID. *Kuznechno-shtampovoye proizvodstvo*. 1997. No. 8. P. 16–19 (In Russ.).
24. *Логонов Ю.Н., Буркин С.П.* Энергосбережение в процессах прессования. *Цвет. металлы*. 2002. No. 10. С. 81–87.
Loginov Yu.N., Burkin S.P. Energy saving in pressing processes. *Tsvetnye metally*. 2002. No. 10. P. 81–87 (In Russ.).
25. *Chen X.M., Li L.T., Chen W.Z., Zhang W.C., Wang E.D.* Fine-grained structure and recrystallization at ambient temperature for pure magnesium subjected to large cold plastic deformation. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 708. P. 351–359.
26. *Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.М.* Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1983.
Polukhin P.I., Gun G.Ya., Galkin A.M. Resistance of plastic deformation of metals and alloys. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).

ХОЛОДНОЕ СПЕКАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ Fe–Ag и Fe–Cu КОНСОЛИДАЦИЕЙ В ПОЛЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

© 2019 г. А.Ф. Шарипова, С.Г. Псахье, И. Готман, М.И. Лернер, А.С. Ложкомоев, Э.Ю. Гутманас

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук (СО РАН), г. Томск

Израильский технологический институт, г. Хайфа, Израиль

ОРТ Брауде колледж, г. Кармиель, Израиль

Статья поступила в редакцию 19.07.18 г., доработана 16.09.18 г., подписана в печать 18.09.18 г.

Изложены результаты получения плотных нанокomпозитов Fe–Ag и Fe–Cu из смесей порошков, консолидированных холодным спеканием в поле высоких давлений, а также из наноразмерных порошков серебра (Ag), железа (Fe) и меди (Cu). Приведены результаты механических испытаний нанокomпозитов Fe–Ag и Fe–Cu. Нанокomпозитные порошки были получены помолот микронного порошка карбонильного железа (Fe) и порошка наноразмерного оксида серебра (Ag_2O), а также нанопорошков железа и оксида меди (Cu_2O) в высокоэнергетическом атриторе. Микроструктура изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения. Компакты с плотностью около 70 % от теоретической отжигались в атмосфере водорода для восстановления оксида серебра и оксида меди до металлов и удаления оксидных пленок с поверхности частиц порошка железа. За этим следовало холодное спекание – консолидация в поле высоких давлений при комнатной температуре. Получены данные по зависимости плотности образцов от давления в диапазоне 0,25–3,0 ГПа. Для всех нанокomпозитов при давлении 3,0 ГПа достигнуты плотности более 95 % от теоретической, а для порошков Ag и Cu получена плотность около 100 %. На всех составах получены высокие механические свойства в опытах на трехопорный изгиб и на сжатие. Установлено, что механические свойства нанокomпозитов заметно выше, чем у композитов, полученных из микронных порошков. В нанокomпозитах Fe–Ag и Fe–Cu наблюдалась более высокая пластичность по сравнению с образцами, полученными из наноструктурного Fe.

Ключевые слова: нанокomпозиты, железо–серебро, железо–медь, холодное спекание, механические свойства.

Шарипова А.Ф. – аспирантка, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) (634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4), Израильский технологический институт (Технион) (32000, Израиль, г. Хайфа, Технион-Сити). E-mail: aliya.f.sharipova@gmail.com.

Псахье С.Г. – докт. физ.-мат. наук, чл.-кор. СО РАН, директор ИФПМ СО РАН. E-mail: sp@ispms.tsc.ru.

Готман И. – канд. физ.-мат. наук, проф., ОРТ Брауде колледж (2161002, Израиль, г. Кармиель). E-mail: irena.gotman@gmail.com.

Лернер М.И. – докт. техн. наук, зав. лабораторией ИФПМ СО РАН. E-mail: lerner@ispms.tsc.ru.

Ложкомоев А.С. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИФПМ СО РАН. E-mail: asl@ispms.tsc.ru.

Гутманас Э.Ю. – канд. физ.-мат. наук, проф., Технион. E-mail: gutmanas@technion.ac.il.

Для цитирования: Шарипова А.Ф., Псахье С.Г., Готман И., Лернер М.И., Ложкомоев А.С., Гутманас Э.Ю. Холодное спекание нанокomпозитов Fe–Ag и Fe–Cu консолидацией в поле высоких давлений. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2019. No. 1. С. 67–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-67-74.

Sharipova A.F., Psakhie S.G., Gotman I., Lerner M.I., Lozhkomoiev A.S., Gutmanas E.Y.

Cold sintering of Fe–Ag and Fe–Cu by consolidation in high pressure gradient

The paper states the results of obtaining Fe–Ag and Fe–Cu dense nanocomposites from composite powders consolidated by cold sintering in the high pressure gradient, as well as from nanosize powders of silver (Ag), iron (Fe) and copper (Cu). The results of mechanical tests conducted on Fe–Ag and Fe–Cu nanocomposites are provided. Nanocomposite powders were obtained by high energy attrition milling of carbonyl iron (Fe) micron scale powder and nanosize silver oxide powder (Ag_2O), as well as iron and cuprous oxide (Cu_2O) nanopowders. High resolution scanning electron microscopy was used to study the microstructure. Compacts featuring approximately 70 % of full density were annealed in hydrogen atmosphere to reduce silver and cuprous oxides to metals and to remove oxide layers from the surface of iron powder particles. This was followed by cold sintering – consolidation under high pressure at a room temperature. The data on specimen density dependence on pressure in the range of 0,25–3,0 GPa were obtained. Densities were above 95 % of the full density for all nanocomposites, and close to 100 % of the full density under 3,0 GPa for Ag

and Cu powders. High mechanical properties in three-point bending and compression were observed for all nanocomposites. It was found that mechanical properties of nanocomposites are substantially higher as compared with composites obtained from micron scale powders. Higher ductility was observed in Fe–Ag and Fe–Cu nanocomposites as compared with specimens obtained from nanostructured Fe.

Keywords: nanocomposites, iron-silver, iron-copper, cold sintering, mechanical properties.

Sharipova A.F. – Ph.D. student, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS) (634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4), Israel Institute of Technology (Technion) (Technion-City, Haifa 32000, Israel). E-mail: aliya.f.sharipova@gmail.com.

Psakhie S.G. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), corr. member of SB RAS, prof., director of ISPMS SB RAS. E-mail: sp@ispms.tsc.ru.

Gotman I. – Ph.D (Phys.-Math. Sci.), prof., ORT Braude College (Karmiel 2161002, Israel). E-mail: irena.gotman@gmail.com.

Lerner M.I. – Dr. Sci. (Tech.), head of laboratory, ISPMS SB RAS. E-mail: lerner@ispms.tsc.ru.

Lozhkomoiev A.S. – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher, ISPMS SB. E-mail: asl@ispms.tsc.ru.

Gutmanas E.Y. – Ph.D (Phys.-Math. Sci.), prof., Technion. E-mail: gutmanas@technion.ac.il.

Citation: Sharipova A.F., Psakhie S.G., Gotman I., Lerner M.I., Lozhkomoiev A.S., Gutmanas E.Y. Cold sintering of Fe–Ag and Fe–Cu by consolidation in high pressure gradient. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 1. P. 67–74 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-67-74.

Введение

Развитие передовой экономики и высоких технологий в значительной мере определяется использованием инновационных материалов со свойствами, которые не удается получить на существующих материалах. Наноконпозиты, в частности металлические, привлекают особое внимание исследователей и разработчиков благодаря возможности достижения комбинации высоких механических, электрических, тепловых и уникальных химических свойств. Объемные образцы и детали из композитов металл–металл с очень тонкой структурой в области наноструктур могут быть получены передовыми методами порошковой металлургии — такими, как быстрое затвердевание расплавленных металлов или помол мелкодисперсных/тонких порошков в атриторе высокой энергии с последующей консолидацией порошков в режимах «температура — время выдержки», которые не приводят к огрублению наноструктуры [1–6]. Метод холодного спекания консолидацией порошков в поле высоких давлений успешно применялся для изготовления объемных материалов и изделий, в том числе и из нанопорошков [7–12]. Среди других способов получения наноконпозитов и изделий большого размера можно отметить метод перемешивания нанопорошков разных металлов [2, 9], перемешивания нанопорошков оксидов с последующим восстановлением при относительно низких температурах [10, 11], с консолидацией в условиях, обеспечивающих сохранение наноструктуры. Дополнительные методы получения наноконпозитных порошков, напри-

мер совместное восстановление растворов солей металлов [12], совместное испарение и осаждение паров двух металлов [13], электрический взрыв проволок разных металлов [14–16], не используются для изготовления деталей больших размеров. Наноструктурные материалы, в том числе наноконпозиты, получают методами интенсивной пластической деформации объемных материалов с микронными зернами: 1) равноканальным угловым прессованием (изготавливают круглые стержни) [17, 18]; 2) многократной прокаткой (листовой металл) [19, 20]. При этом в большинстве случаев состав материалов и композитов определяется сплавами, имеющимися в наличии. Стали и алюминиевые сплавы с наноструктурой и высокими механическими свойствами были получены холодным спеканием быстро охлажденных порошков [2, 21].

Наноконпозиты Fe–Ag и Fe–Cu интересны тем, что могут быть отнесены к так называемым умным материалам, обладающим высокими механическими и магнитными свойствами, сравнительно высокой электро- и теплопроводностью. Наноконпозиты Fe–Ag и Fe–Cu представляют собой наногальванические пары и могут быть использованы для создания прочных биодеградируемых имплантатов [22, 23].

В настоящей статье представлены результаты получения наноконпозитных порошков систем Fe–Ag и Fe–Cu, плотных образцов из этих порошков методом холодного спекания, исследования их микроструктуры и механических свойств.

1. Материалы и методы исследования

1.1. Приготовление нанокompозитных смесей Fe—Ag и Fe—Cu и нанопорошков Fe, Cu и Ag

Для приготовления нанокompозитных порошков Fe—Ag и Fe—Cu использовались микронные порошки карбонильного железа, оксида серебра, а также нанопорошки железа (н-Fe) и оксида меди (н-Cu₂O). Нанокompозиты Fe—10%Ag, Fe—20%Ag и Fe—25%Cu (об.%) были приготовлены помолом в атриторе высокой энергии «Union Process 01HD» (Union Process, США) в среде гексана при соотношении масс шаров и шихты 20 : 1 (2000 г шаров из нержавеющей стали и 100 г порошка). Порошок Ag₂O применяли вместо порошка Ag, так как при высокоэнергетическом помоле частицы серебра агломерируются [23]. Помол производился в течение 8 ч для смесей Fe—Ag и 6 ч — для смесей н-Fe—н-Cu₂O. Микрофотографии ВРСЭМ (сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения) исходных порошков карбонильного железа, оксида серебра и порошка Fe—20Ag после высокоэнергетического помола приведены на рис. 1, а исходных порошков н-Fe и н-Cu₂O — на рис. 2. Нанопорошки н-Ag и н-Cu были получены помолом (4 ч) в атриторе высокой энергии с последующим восстановлением в потоке водорода при $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 ч). Нанопорошок Fe (50 нм) был поставлен компанией «Riechest Group» (Китай).

1.2. Приготовление плотных образцов из нанокompозитов Fe—Ag и Fe—Cu и нанопорошков Fe, Cu и Ag

Для исследования зависимости плотности образцов от приложенного давления были приготовлены образцы в ячейке диаметром 10 мм в диапазоне давлений 0,25—3,0 ГПа. Для получения плотных образцов порошки компактировались до 70—80 % теоретической плотности при давлении 400 МПа. Компакты обрабатывались в потоке водорода при $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$, для удаления тонкого оксидного слоя с поверхности частиц (согласно [16], при такой термообработке не наблюдается огрубление микроструктуры смесей порошков Fe—Ag). Далее следовало холодное спекание — консолидация порошка в ячейках высокого давления из специальной быстрорежущей стали при комнатной температуре и давлении 3 ГПа. Для испытаний на изгиб изготавливались диски диаметром 10 мм и толщиной 1,5 мм, для испытаний на сжатие — образцы диаметром 5 мм и высотой 4 мм.

1.3. Изучение характеристик порошков и консолидированных образцов

Фазовый состав порошков до и после высокоэнергетического помола и после обработки компактов в потоке водорода исследовали с помощью дифрактометра рентгеновских лучей (XRD) «Philips

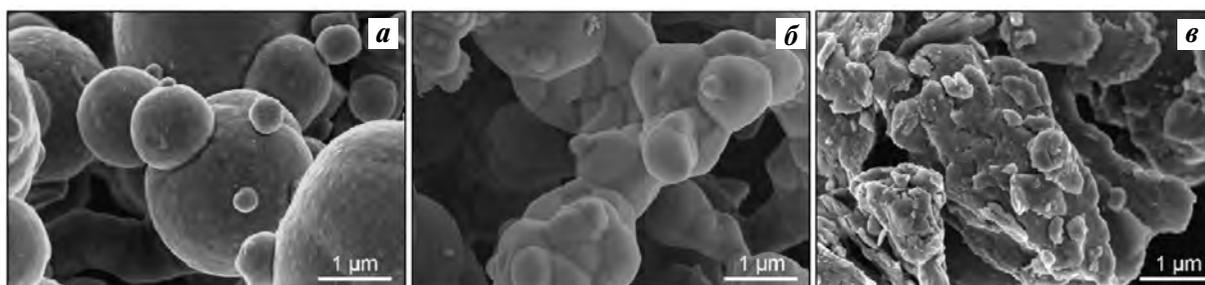


Рис. 1. Микрофотографии (ВРСЭМ) исходных порошков карбонильного железа (а), оксида серебра (б) и порошка Fe—20Ag (в) после высокоэнергетического помола

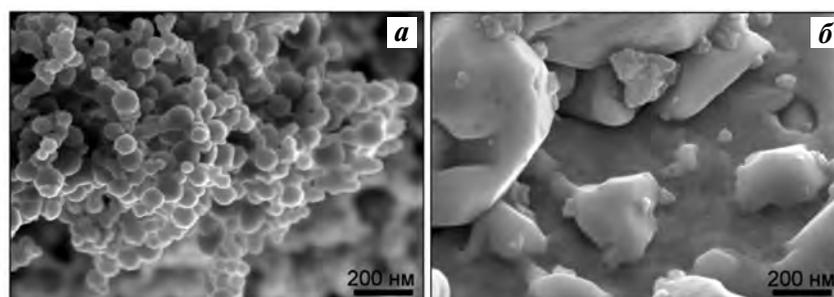


Рис. 2. Микрофотографии (ВРСЭМ) исходных порошков наножелеза (н-Fe) (а) и наноксида меди (н-Cu₂O) (б)

PW3710» (Philips, Нидерланды) с длиннофокусной трубкой, оперирующей при 40 кВ и 40 мА. Сканирование проводилось в диапазоне $2\theta = 30\div 70^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и выдержкой в каждой точке 2 с. Микроструктуру порошков и консолидированных образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ—SEM) «Quanta 200» (FEI, США) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС—EDS) при напряжении 20 кВ (глубина проникновения электронов — около 1 мкм) и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРСЭМ—HRSEM) «Ultra Plus» (Zeiss, Германия). Плотность образцов определяли методом Архимеда. Относительную плотность консолидированных образцов рассчитывали как отношение измеренной плотности к теоретической плотности смесей порошков. Испытания на сжатие и трехточечный изгиб проводили на установке «Instron 1195» (Instron, США) со скоростью нагружения 10^{-5} с^{-1} . Прочность на изгиб вычисляли по формуле

$$\sigma_{\text{и}} = 3Pl / (2bh^2), \quad (1)$$

где P — нагрузка, l — расстояние между опорами трехточечного изгиба, b — ширина образца, h — его высота. Для каждой смеси порошков было испытано не менее 3 образцов.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Микроструктура порошков после высокоэнергетического помола и термообработки в потоке водорода

Рентгенограммы смеси порошков карбонильного железа и оксида серебра до и после обработки в потоке водорода при $t = 450^\circ\text{C}$ ($\tau = 1 \text{ ч}$) для состава Fe—20Ag показаны на рис. 3.

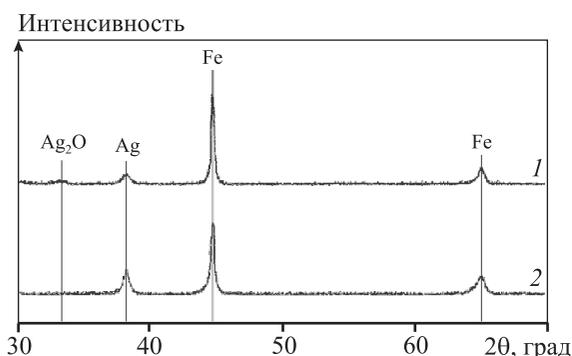


Рис. 3. Рентгенограммы нанопорошка Fe—20Ag исходного (1) и после обработки в потоке водорода при $t = 450^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$ (2)

Рентгенограммы исходных порошков н-Fe и н-Cu₂O и смеси порошков Fe—25Cu после высокоэнергетического помола и термообработки в потоке водорода при $t = 450^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$, приведены на рис. 4. Можно отметить, что отношение высот пиков на рентгенограммах (см. рис. 3 и 4) коррелирует с количественным составом нанопорошков.

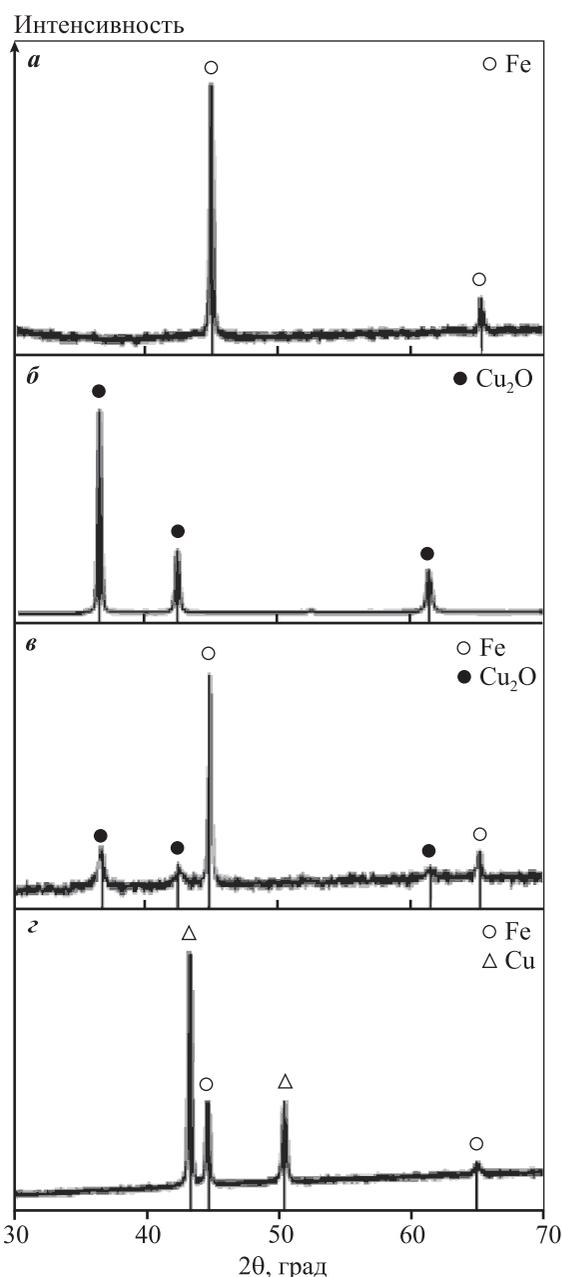


Рис. 4. Рентгенограммы исходных порошков н-Fe (а) и н-Cu₂O (б), смеси порошков н-Fe (75 мас.%) и н-Cu₂O (25 мас.%) после 6 ч высокоэнергетического помола (в) и нанокompозита Fe—25Cu (г), полученного холодным спеканием при давлении 3 ГПа молотого порошка в, термически обработанного в потоке водорода при $t = 450^\circ\text{C}$ ($\tau = 1 \text{ ч}$)

Размер зерен Fe, Ag и Cu, оцененный по уширению пиков, составил 27 ± 4 нм для Fe, 18 ± 3 нм для Ag и 22 ± 4 нм для Cu.

Fe и Cu, как и Fe и Ag, — несмешивающиеся металлы, поэтому высокоэнергетический помол не приводит к механическому легированию. Из рентгенограмм видно, что термообработка в потоке водорода обуславливает восстановление оксида серебра и оксида меди.

2.2. Холодное спекание нанокompозитных порошков Fe—Ag и Fe—Cu и нанопорошков Fe, Cu и Ag

Графики зависимости относительной плотности образцов Fe—10Ag, Fe—20Ag и Fe—25Cu как функции приложенного давления при консолидации приведены на рис. 5, а. При давлении $P = 3$ ГПа плотность состава Fe—20Ag достигла 99 % от теоретической, для Fe—10Ag — 98,5 %, а для Fe—25Cu — 98 %. На рис. 5, б представлены зависимости плотности от давления для нанопорошка Fe и нанопорошков Ag и Cu, полученных восстановлением в потоке водорода оксида серебра (Ag_2O) и оксида меди (Cu_2O). Более высокие значения плотности для состава Fe—20Ag можно объяснить более высокой пластичностью и сжимаемостью нано-Ag (см. рис. 5, б). Плотность образцов Fe—25Cu (98 %), полученных холодным спеканием при $P = 3$ ГПа, на 4 % выше, чем у образцов из нанокompозитных

порошков близкого состава Fe—28Cu, полученных взрывом проволок [14].

Следует отметить, что после восстановления оксидной пленки на частицах компактов в потоке водорода при $t = 450$ °C на их поверхности остается по крайней мере мономолекулярный слой оксида, что для частиц размером 50 нм, по оценкам [16], соответствует ~1 % общей плотности, так как плотность оксидов Fe, Cu и Ag ниже плотности металлов.

Микрофотографии ВРСЭМ поверхности образцов, полученных холодным спеканием при $P = 3$ ГПа нанопорошков Fe—20Ag, Fe—25Cu после обработки в потоке водорода при $t = 450$ °C и порошка Ag, восстановленного из оксида серебра при $t = 200$ °C, а также образца состава Fe—10Ag, полученного холодным спеканием перемешанной вручную смеси карбонильного железа с оксидом серебра, приведены на рис. 6.

Можно видеть, что для всех образцов достигнута высокая плотность. Плотность ≈ 100 % от теоретической получена для образца из нанопорошка Ag и образца из перемешанной вручную смеси карбонильного железа с оксидом серебра Fe—10Ag.

2.3. Механические свойства нанокompозитов Fe—Ag, Fe—Cu, полученных холодным спеканием

Кривые зависимости деформации от напряжения на изгиб образцов из нанокompозитных

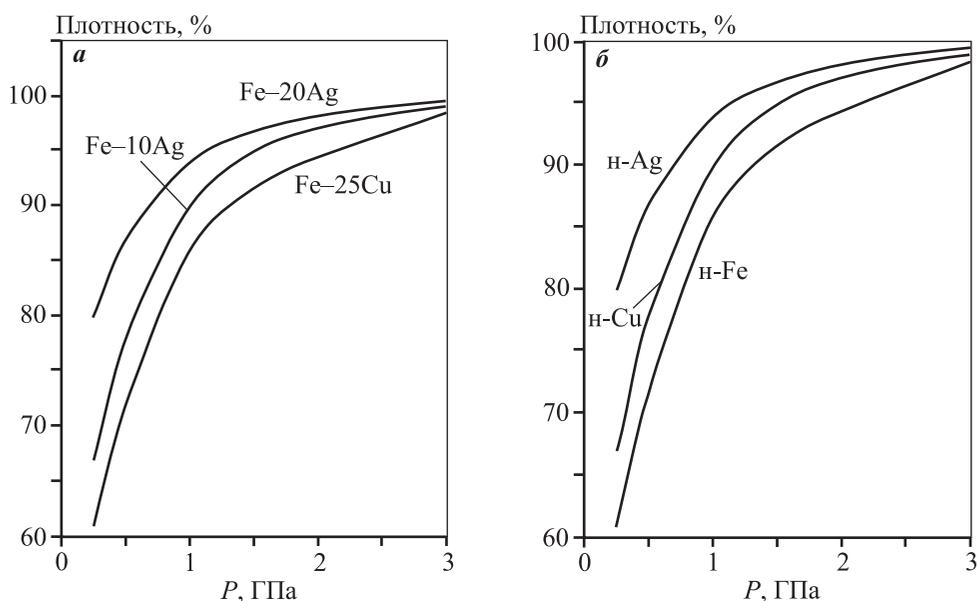


Рис. 5. Относительная плотность образцов, прошедших обработку в потоке водорода при $t = 450$ °C, $\tau = 1$ ч, как функция от приложенного давления

а — нанокompозитные порошки Fe—10Ag, Fe—20Ag и Fe—25Cu; б — нанопорошки Fe, Ag и Cu

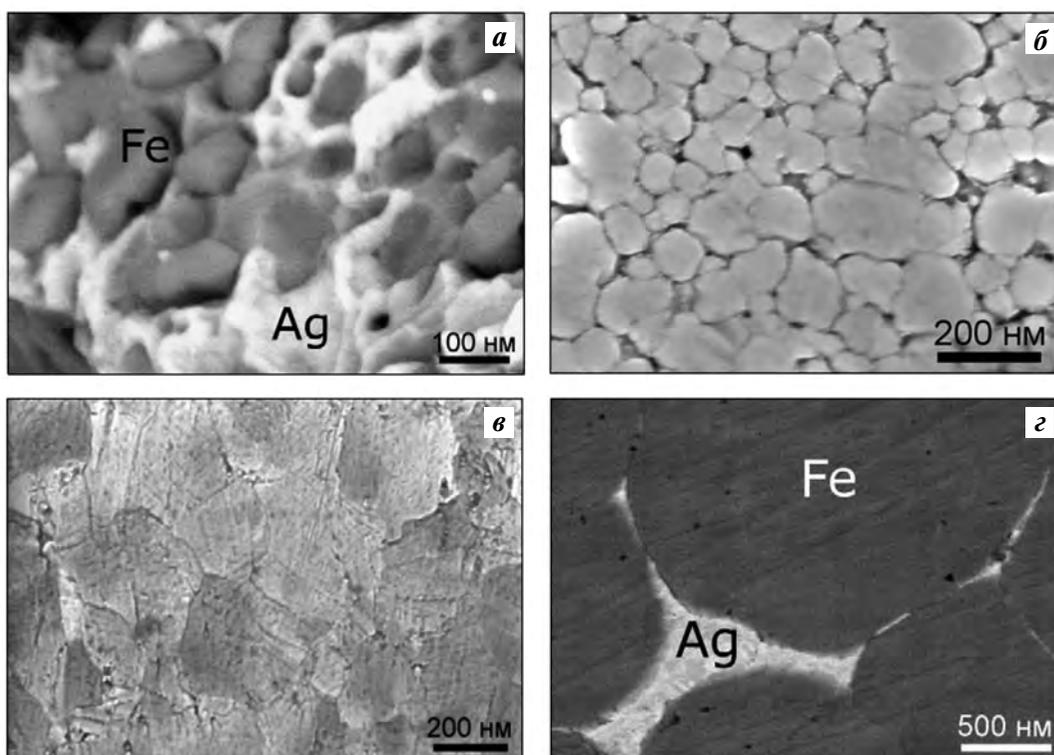


Рис. 6. Микрофотографии (ВРСЭМ) поверхности образцов, полученных холодным спеканием при $P = 3$ ГПа нанокompозитных порошков Fe–20Ag (а), Fe–25Cu (б), порошка Ag, восстановленного из оксида серебра в потоке водорода при $t = 200$ °C (в) и образца Fe–10Ag, полученного холодным спеканием перемешанной вручную смеси карбонильного железа с оксидом серебра (г)

порошков Fe–10Ag, Fe–20Ag и Fe–25Cu, полученных холодным спеканием при $P = 3$ ГПа и прошедших обработку в потоке водорода при $t = 450$ °C, $\tau = 1$ ч, приведены на рис. 7. Очень высокая прочность на изгиб — выше 1000 МПа — была достигнута для образцов, полученных холодным спеканием нанокompозитного порошка Fe–10Ag. Для образцов, полученных холодным спеканием нанокompозитных порошков Fe–20Ag и Fe–25Cu, также характерны высокие значения прочности на изгиб — более 800 МПа. У всех образцов наблюдалась высокая пластичность. Микрофотографии поверхностей излома образцов Fe–20Ag и Fe–25Cu, полученных холодным спеканием при $P = 3$ ГПа после обработки компактов 70 %-ной (от теор.) плотности в потоке водорода при $t = 450$ °C, $\tau = 1$ ч, показаны на рис. 8. Поверхность разрушения соответствует выраженной пластической деформации.

Для нанокompозитов, полученных холодным спеканием, в опытах на сжатие наблюдались высокие значения предела текучести (σ_T): 830 МПа для Fe–10Ag, 785 МПа для Fe–20Ag и 720 МПа для Fe–25Cu. Для образцов, полученных холодным

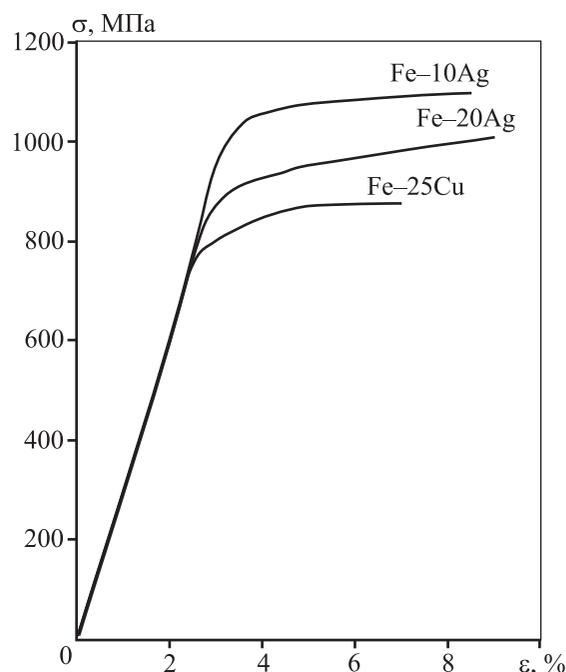


Рис. 7. Кривые зависимости напряжения на изгиб от деформации образцов, полученных холодным спеканием при $P = 3$ ГПа после обработки компактов 70 %-ной плотности в потоке водорода при $t = 450$ °C, $\tau = 1$ ч

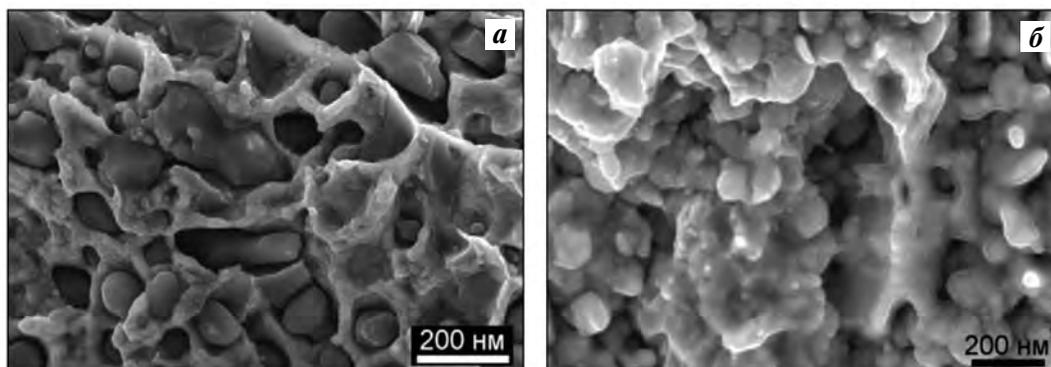


Рис. 8. Микрофотографии (ВРСЭМ) поверхности излома образцов, полученных холодным спеканием при $P = 3$ ГПа нанокompозитных порошков Fe–20Ag (а) и Fe–25Cu (б) после обработки компактов 70 %-ной (от теор.) плотности в потоке водорода при $t = 450$ °С, $\tau = 1$ ч

спеканием нанопорошка Fe при $P = 3$ ГПа, предел текучести на сжатие $\sigma_T = 1080$ МПа. В работе [7] для образцов, полученных холодным спеканием нанопорошка Fe с размером частиц 30 нм, были получены близкие значения σ_T . Предел текучести образцов, полученных холодным спеканием нанопорошка Cu, составил $\sigma_T = 380$ МПа. Это значение несколько выше предела текучести образцов, полученных холодным спеканием нанопорошка Cu из восстановленного в потоке водорода при $t = 300$ °С оксида меди CuO [10]. Для образцов, полученных холодным спеканием нанопорошка Ag, $\sigma_T = 245$ МПа.

Следует отметить, что плотные образцы, полученные холодным спеканием нанопорошков Fe–10Ag, Fe–20Ag и Fe–25Cu, становятся постоянными магнитами после намагничивания в магнитном поле. Образцы Fe–20Ag и Fe–25Cu, обладая высокой прочностью, по предварительным результатам показывают высокую электропроводность.

Выводы

1. Нанокompозитные порошки Fe–10Ag, Fe–20Ag и Fe–25Cu получены помолот микронных порошков карбонильного железа и оксида серебра, а также нанопорошков Fe и оксида меди в высокоэнергетическом атриторе с последующим восстановлением оксидов и оксидных пленок на поверхности частиц в потоке водорода при $t = 450$ °С.

2. Холодным спеканием — консолидацией нанокompозитных порошков Fe–10Ag, Fe–20Ag и Fe–25Cu в поле высоких давлений при $P = 3$ ГПа — достигнуты плотности, близкие к теоретическим значениям, при сохранении наноструктуры.

3. Повышенная прочность на изгиб >1000 МПа для Fe–10Ag, >900 МПа для Fe–20Ag и >800 МПа для Fe–25Cu, а также высокая пластичность наблюдались у образцов, полученных при $P = 3$ ГПа. Высокие значения предела текучести (>700 МПа) и пластичности (>20 %) отмечены у образцов всех составов: Fe–10Ag, Fe–20Ag и Fe–25Cu.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013—2020 годы (направление III.23).

Литература/References

1. Lenel F.V. Powder metallurgy: principles and applications. Princeton, NJ, USA: MPIF, 1980.
2. Gutmanas E.Y. Materials with fine microstructures by advanced powder metallurgy. *Prog. Mater. Sci.* 1990. Vol. 34. P. 261—366.
3. Gutmanas E.Y. Cold-sintering — high pressure consolidation. In: *ASM Handbook. Powder Metal Technologies and Applications*. Vol. 7. ASM Int., Materials Park, OH, USA, 1998. P. 574—583.
4. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. P. 1—184.
5. Ma E. Alloys created between immiscible elements. *Prog. Mater. Sci.* 2005. Vol. 50. P. 413—509.
6. Herr U., Ying J., Gonser U., Gleiter H. Alloy effects in consolidated binary mixtures of nanometer-sized crystals investigated by Mossbauer spectroscopy. *Solid State Commun.* 1990. Vol. 76. P. 197—202.
7. Gutmanas E.Y., Rabinkin A., Roitberg M. Cold sintering under high pressure. *Scr. Metall.* 1979. Vol. 13. P. 11—15.
8. Gutmanas E.Y. Cold sintering under high pressure — mechanisms and application. *Powder Metall. Int.* 1983. Vol. 15. P. 129—132.

9. Gutmanas E.Y., Trusov L.K., Gotman I. Consolidation, microstructure and mechanical properties of nanocrystalline metal powders. *Nanostruct. Mater.* 1994. Vol. 4. P. 893—901.
10. Gutmanas E.Y., Trudler A., Gotman I. Processing and properties of dense Cu nanocomposites. *Mater. Sci. Forum.* 2002. Vol. 386—388. P. 329—334.
11. Karwan-Baczewska J., Gotman I., Gutmanas E.Y., Shapiro M. Small particles with better contacts make nanocomposites kings of conductivity. *Metal Powder Report.* 2005. Vol. 60 (6). P. 28—34.
12. Toshima N., Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles — novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.* 1998. Vol. 22. P. 1179—1201.
13. Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Progr. Mater. Sci.* 1989. Vol. 33. P. 223—315.
14. Kotov Y.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders. *J. Nanoparticle Res.* 2003. Vol. 5. P. 539—550.
15. Lerner M.I., Pervikov A.V., Glazkova E.A., Svarovskaya N.V., Lozhkomoev A.S., Psakhie S.G. Structures of binary metallic nanoparticles produced by electrical explosion of two wires from immiscible elements. *Powder Technol.* 2016. Vol. 288. P. 371—378.
16. Lerner M.I., Psakhie S.G., Lozhkomoev A.S., Sharipova A.F., Pervikov A.V., Gotman I., Gutmanas E.Y. Fe—Cu nanocomposites by high pressure consolidation of powders prepared by electric explosion of wires. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. No. 1701024. P. 1—6.
17. Segal V.M. Equal channel angular extrusion: from macro-mechanics to structure formation. *Mater. Sci. Eng.* 1999. Vol. A271. P. 322—333.
18. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zechetbauer M.J., Zhu T.T. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation: ten years later. *JOM.* 2016. Vol. 68. P. 1216—1226.
19. Bachmaier A., Pippan R. Generation of metallic nanocomposites by severe plastic deformation. *Int. Mater. Rev.* 2013. Vol. 58. P. 41—62.
20. Viswanathan V., Laha T., Balani K., Agarwal A., Seal S. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Mater. Sci. Eng. Rep.* 2006. Vol. 54. No. 5—6. P. 121—285.
21. Botstein O., Gutmanas E.Y., Lawley A. Stability and mechanical behavior of cold sintered P/M aluminium alloys. *Modern Dev. Powder Met. MPIF.* 1985. Vol. 15. P. 761—773.
22. Sharipova A., Psakhie S.G., Swain S.K., Gotman I., Gutmanas E.Y. High-strength bioresorbable Fe—Ag nanocomposite scaffolds: processing and properties. In: *AIP Conf. Proc.* 2015. Vol. 1683. No. 020244.
23. Sharipova A., Swain S.K., Gotman I., Starosvetsky D., Psakhie S.G., Unger R., Gutmanas E.Y. Mechanical, degradation and drug-release behavior of nano-grained Fe—Ag composites for biomedical applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2018. Vol. 86. P. 240—249.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ОТ СУЛЬФАТА МЕДИ И ТРИНАТРИЙФОСФАТА

© 2019 г. **О.А. Абоносимов, С.И. Лазарев, С.И. Котенев, И.В. Селиванов, К.К. Полянский**

Тамбовский государственный технический университет (ТГТУ)

Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова

Статья поступила в редакцию 06.03.18 г., доработана 26.04.18 г., подписана в печать 04.05.18 г.

Рассмотрены возможности практического применения электрохимического мембранного метода в процессе очистки технологических вод от сульфата меди и тринатрийфосфата. Объектами исследования были технологические растворы, содержащие сульфат меди и тринатрийфосфат, и полупроницаемые мембраны полимерного вида с различными селективно-проницаемыми характеристиками. Изучено влияние трансмембранных параметров проведения электрохимического процесса разделения на основные кинетические характеристики мембран МГА-95П и ОПМ-К при очистке технологических вод медеплавильного производства. Получены аппроксимационные выражения для расчета коэффициента задержания мембраны в зависимости от физико-химической основы полимера полупроницаемой мембраны, величины трансмембранного давления, концентрации и температуры технологического раствора. Определены эмпирические коэффициенты, позволяющие рассчитывать и прогнозировать значения коэффициента задержания, которые могут быть использованы в проектировании лабораторных, пилотных и промышленных установок, применяемых в производственных процессах разделения, очистки и концентрирования технологических и сточных вод. Разработана математическая модель массопереноса электрохимического мембранного разделения с учетом принятых допущений на основе решений уравнений Нернста—Планка и Пуассона—Больцмана, позволяющая физически описать процесс и рассчитать поля концентраций в межмембранном канале и изменения концентраций в трактах пермеата и ретентата. Проведена проверка адекватности математической модели путем сравнения экспериментальных данных по коэффициенту задержания с его теоретическими значениями. Расхождение между ними оказалось в пределах ошибки эксперимента и погрешности расчетных величин.

Ключевые слова: кинетические зависимости, мембрана, разделение, электрохимический аппарат.

Абоносимов О.А. — докт. техн. наук, доцент кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики ТГТУ (392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106). E-mail: abontam@inbox.ru.

Лазарев С.И. - докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой прикладной геометрии и компьютерной графики ТГТУ. E-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru.

Котенев С.И. — магистрант кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики ТГТУ. E-mail: kotenev.igor@yandex.ru.

Селиванов И.В. — соискатель кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики ТГТУ. E-mail: selivanov@transstal.ru.

Полянский К.К. — докт. техн. наук, профессор кафедры коммерции и товароведения Воронежского филиала Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова (394030, г. Воронеж, ул. Карла Маркса, 67А). E-mail: tovar201@list.ru.

Для цитирования: Абоносимов О.А., Лазарев С.И., Котенев С.И., Селиванов И.В., Полянский К.К. Эффективность электрохимической мембранной очистки технологических растворов от сульфата меди и тринатрийфосфата. *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2019. No. 1. С. 75–81. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-75-81.

Abonosimov O.A., Lazarev S.I., Kotenev S.I., Selivanov I.V., Polyanskiy K.K.

Efficiency of electrochemical membrane cleaning of process solutions from copper sulphate and trisodium phosphate

The paper considers the potential practical application of an electrochemical membrane method in the process of copper sulfate and trisodium phosphate removal from industrial water. The research objects were process solutions containing copper sulfate and trisodium phosphate and semipermeable polymeric membranes with various selective permeability characteristics. The study covers the effect that the transmembrane parameters of electromembrane separation have on the main kinetic characteristics of MGA-95P and OPM-K membranes in the process of copper smelting production water treatment. Approximation expressions were obtained to calculate membrane rejection rate depending on the physicochemical basis of the semipermeable membrane polymer, transmembrane pressure as well as process solution concentration and temperature. Empirical coefficients were determined to calculate and predict rejection

rate values that can be used in the design of laboratory, pilot and industrial units used in the separation, treatment and concentration of industrial and waste water. The mathematical model of mass transfer was developed for electrochemical membrane separation taking into account assumptions made based on the solutions of the Nernst–Planck and Poisson–Boltzmann equations. This model allows for process physical description and calculations of concentration fields in the intermembrane channel and concentration changes in permeate and retentate lines. The mathematical model was checked for adequacy by comparing experimental data on retention rate with theoretical values where discrepancies between the experimental and theoretical data were within the limits of the experimental error and the error of calculated values.

Keywords: kinetic dependencies, membrane, separation, electromembrane apparatus.

Abonosimov O.A. – Dr. Sci. (Tech.), associate prof., Department of applied geometry and computer graphics, Tambov State Technical University (TSTU) (392000, Russia, Tambov, Sovetskaya str., 106).
E-mail: abontam@inbox.ru.

Lazarev S.I. – Dr. Sci. (Tech.), prof., head of the Department of applied geometry and computer graphics, TSTU.
E-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru.

Kotenev S.I. – postgraduate student of the Department of applied geometry and computer graphics, TSTU.
E-mail: kotenev.igor@yandex.ru.

Selivanov I.V. – applicant of the Department of applied geometry and computer graphics, TSTU. E-mail: selivanov@transstal.ru.

Polyanskiy K.K. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of commerce and commodity science, Voronezh Branch of the Russian Economic University n.a. G.V. Plekhanov (394030, Russia, Voronezh, Karl Marx str., 67A). E-mail: tovar201@list.ru.

Citation: *Abonosimov O.A., Lazarev S.I., Kotenev S.I., Selivanov I.V., Polyanskiy K.K.* Efficiency of electrochemical membrane cleaning of process solutions from copper sulphate and trisodium phosphate. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 1. P. 75–81 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-75-81.

Введение

Отечественные предприятия цветной металлургии ежедневно используют воду в объеме 8–10 млн м³, и в результате образуются сточные воды, содержащие токсичные загрязняющие вещества — ионы тяжелых металлов, фосфаты, различные органические реагенты.

Современные требования к сбросу промышленных сточных вод обуславливают поиск и разработку более эффективных решений в области их очистки [1, 2]. Наиболее рациональный путь для достижения этих целей — создание локальной системы очистки с возможностью извлечения ценных компонентов и применения очищенных вод в оборотном цикле [3–5].

Наибольший успех в отношении эффективности и технологичности выделения цветных металлов из сточных вод достигнут при использовании методов мембранного разделения, в частности обратного осмоса, ультрафильтрации и электрохимических мембранных процессов [6–11]. Для расчета процесса электрохимического мембранного разделения необходимо иметь экспериментальные данные по кинетическим параметрам и характеристикам процесса. Одними из основных показателей, характеризующих эффективность процесса при электрохимическом мембранном разделении, являются выходная удельная производительность и коэффициент задержания мембраны [6].

Цель настоящей работы состояла в исследовании эффективности электрохимической мембранной очистки технологических растворов от сульфата меди и тринатрийфосфата.

Методика эксперимента

Для исследования использовалась лабораторная электрохимическая мембранная установка, схема которой и методика проведения эксперимента подробно рассмотрены в работе [12]. При изучении кинетических характеристик процесса электрохимического мембранного разделения применялись отечественные мембраны — ацетатцеллюлозная МГА-95П и полиамидная ОПМ-К, промышленно выпускаемые ЗАО НТЦ «Владипор» (г. Владимир). При выборе мембран учитывалось наиболее оптимальное соотношение удельной производительности и задерживающей способности, обеспечивающее требования к качеству пермеата.

В качестве объектов для проведения экспериментов служили модельные растворы, имитирующие технологические воды Среднеуральского медеплавильного завода [13]. Для их приготовления использовались сульфат меди и тринатрийфосфат (табл. 1), являющиеся основными компонентами технологических вод.

Таблица 1
Основные характеристики модельных растворов

Вещество	Хим. формула	Концентрация, кг/м ³	Температура, °С
Сульфат меди	CuSO ₄	0,02–0,06	5–20
Тринатрийфосфат	Na ₃ PO ₄	0,5–2,0	5–20

По данным, полученным в ходе рабочих опытов, определяли коэффициент задержания мембраны по формуле

$$R = 1 - c_{\text{п}}/c_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где $c_{\text{п}}$ и $c_{\text{исх}}$ — концентрации растворенного вещества в пермеате и исходном растворе соответственно.

Выходной удельный поток растворителя рассчитывали по следующему уравнению:

$$J = \frac{V_{\text{п}}}{S_{\text{м}} \tau}, \quad (2)$$

где $V_{\text{п}}$ — объем пермеата, м³; $S_{\text{м}}$ — рабочая площадь мембраны, м²; τ — время проведения эксперимента, с.

Результаты и их обсуждение

Коэффициент задержания мембраны (R) и выходной удельный поток растворителя (J) находятся в определенной зависимости от материала мембран, природы растворенных веществ и их концентраций в исходном растворе, а также от давления, при котором происходит процесс разделения, и плотности тока [14–16].

Полученные в ходе экспериментальных исследований результаты по влиянию этих параметров на величину R при электрохимическом мембранном разделении водных растворов меди и тринатрийфосфата представлены на рис. 1 и 2. Из приведенных данных следует, что при увеличении выходного удельного потока растворителя

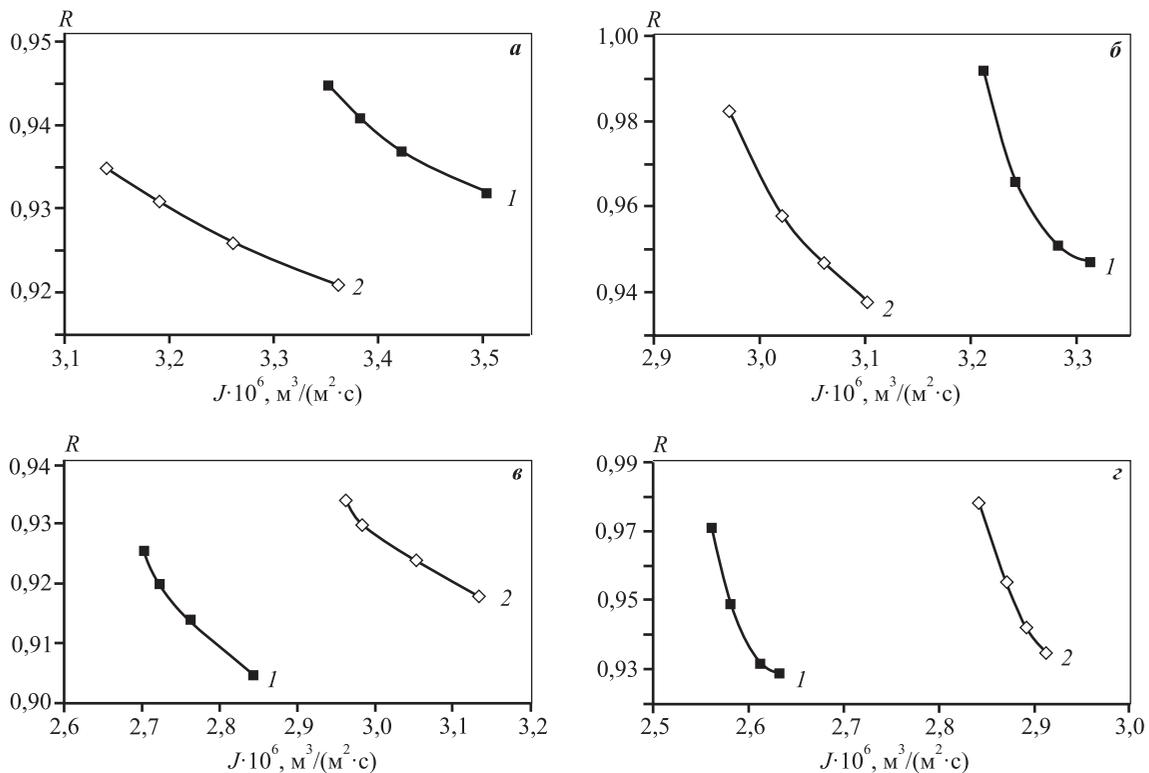


Рис. 1. Зависимости коэффициента задержания от выходного удельного потока растворителя прикатодной (а, в) и прианодной (б, г) мембран МГА-95П для растворов сульфата меди (а, б) и тринатрийфосфата (в, г)

а, б — $c_{\text{исх}} = 0,02 \text{ кг/м}^3$ (1) и $0,03 \text{ кг/м}^3$ (2)

в, г — $c_{\text{исх}} = 1,0 \text{ кг/м}^3$ (1) и $0,5 \text{ кг/м}^3$ (2)

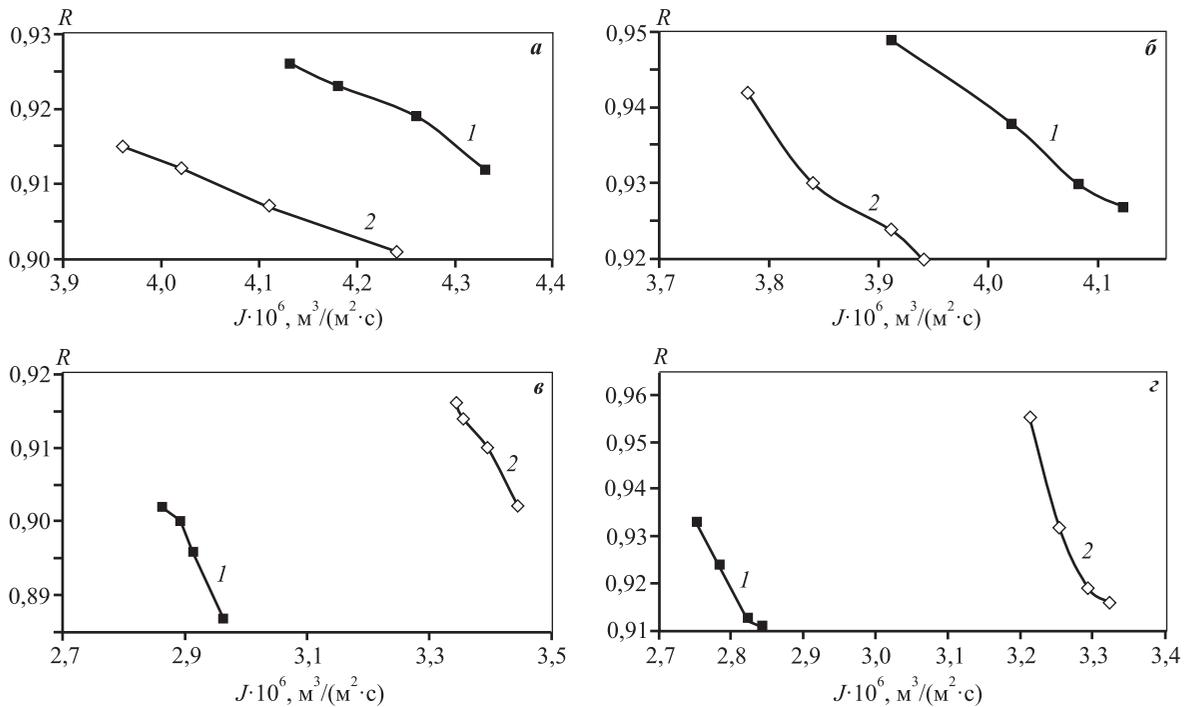


Рис. 2. Зависимости коэффициента задержания от выходного удельного потока растворителя прикатодной (а, в) и прианодной (б, г) мембран ОПМ-К для растворов сульфата меди (а, б) и тринатрийфосфата (в, г)

а, б – $c_{\text{исх}} = 0,02 \text{ кг/м}^3$ (1) и $0,03 \text{ кг/м}^3$ (2)
 в, г – $c_{\text{исх}} = 1,0 \text{ кг/м}^3$ (1) и $0,5 \text{ кг/м}^3$ (2)

через мембрану коэффициент задержания снижается для всех представленных зависимостей. Это явление объясняется тем, что перенос растворенного вещества через мембрану обусловлен в основном конвективным потоком растворителя.

С ростом концентрации исходного раствора коэффициент задержания снижается, что объясняется преимущественным переносом растворителя относительно растворенного вещества. На величину R большее влияние оказывает концентрация, чем давление [12], а также природа матрицы полупроницаемых мембран, что подтверждается нашими экспериментальными данными.

При электрохимическом мембранном разделении коэффициент задержания находится в линейной зависимости от плотности тока, однако отмечается различное поведение кривых $R(i)$ для прианодных и прикатодных мембран, что может быть вызвано «блокировкой» пор последних за счет отвода основной группы ионов [17, 18].

Для теоретического расчета коэффициента задержания с наложением электрического тока применялось выражение [19, 20]:

$$R = 1 - \left\{ 1 + \left(\frac{1}{k_1 k_p} - 1 \right) \times \left[1 - \exp \left(- \frac{k_2 J k_p i \eta}{D k_p i \eta} \right) \right] \exp(-k_3 J) \right\}^{-1}, \quad (3)$$

где k_1, k_2, k_3 — эмпирические коэффициенты (табл. 2); i — плотность тока, А/м^2 ; η — выход по току, %; k_p — коэффициент распределения мембран; D — коэффициент диффузии, м/с.

Приведенное уравнение (3) использовалось при разработке математической модели массопереноса в электрохимическом мембранном аппарате [21].

При математическом описании электрохимического мембранного процесса применен подход, основанный на уравнениях Нернста—Планка и Пуассона—Больцмана, а гидродинамическая обстановка в межмембранном канале учитывалась критериальным уравнением через критерий Рейнольдса.

На рис. 3 приведена схема массопереноса в плоском межмембранном канале.

Запишем математическую задачу в следующем виде:

$$\nabla[\nabla(\nabla u + (\nabla u)^T)] + \rho(\nabla u)u + \nabla P = 0, \quad (4)$$

Таблица 2
Значения эмпирических коэффициентов для выражения (3)

Наименование	Мембрана*	k_1	k_2	k_3
Раствор меди	МГА-95П (п/а)	$8,7 \cdot 10^{-8}$	0,99	0,80
	МГА-95П (п/к)	$9,4 \cdot 10^{-8}$	0,99	0,86
	ОПМ-К (п/а)	0,08	1,0	93537
	ОПМ-К (п/к)	0,1	1,0	90709
Раствор тринатрийфосфата	МГА-95П (п/а)	$4,9 \cdot 10^{-8}$	0,41	0,72
	МГА-95П (п/к)	0,06	1,0	259423
	ОПМ-К (п/а)	0,05	1,0	252150
	ОПМ-К (п/к)	0,06	1,0	259423

* Мембрана прианодная (п/а) и прикатодная (п/к).

$$\nabla u = 0, \tag{5}$$

$$\nabla(-D\nabla c - z u_m F \nabla U) = -u \nabla c, \tag{6}$$

$$-\nabla \epsilon_0 \epsilon_p \nabla U = \theta, \tag{7}$$

где η — кинематическая вязкость раствора, Н/м²; T — параметрический коэффициент, учитывающий влияние температуры; ρ — плотность раствора, кг/м³; P — давление в канале, Па; D — коэффициент диффузии растворенных веществ в канале, м²/с; z — валентность иона; u_m — подвижность

иона в мембране, м²/(В·с); F — число Фарадея; U — электрический потенциал, В; ϵ_0 — электрическая постоянная; ϵ_p — диэлектрическая постоянная раствора; θ — функциональный коэффициент.

Задача по гидродинамике течения раствора в межмембранном канале для ламинарного, стационарного и установившегося режимов описывается уравнением

$$\frac{\partial^2 u(x, y)}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial P(x, y)}{\partial x} - \frac{\partial \pi(x, y)}{\partial x} \right), \tag{8}$$

где μ — коэффициент динамической вязкости раствора (Па·с), π — осмотическое давление (Па), с граничными условиями

$$u(x, r_y) = 0, \tag{9}$$

$$u(x, -r_y) = 0. \tag{10}$$

Так как трансмембранное давление изменяется только вдоль оси плоского канала, то можно записать

$$\frac{d^2 u}{dy^2} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{dP}{dx} - \frac{d\pi}{dx} \right). \tag{11}$$

Для решения уравнения (11) находят выражения распределения скоростей по длине и высоте канала, а также давления по его длине, которые используются в уравнении Нернста—Планка. В результате система уравнений, описывающая закономерности массопереноса, принимает следующий вид:

уравнение Нернста—Планка:

$$\begin{aligned} \nabla[-D\nabla c(x, y) - z u_m F \nabla U(x, y)] = \\ = \left[-u(x, y) \frac{\partial c(x, y)}{\partial x} + v(x, y) \frac{\partial c(x, y)}{\partial y} \right] \end{aligned} \tag{12}$$

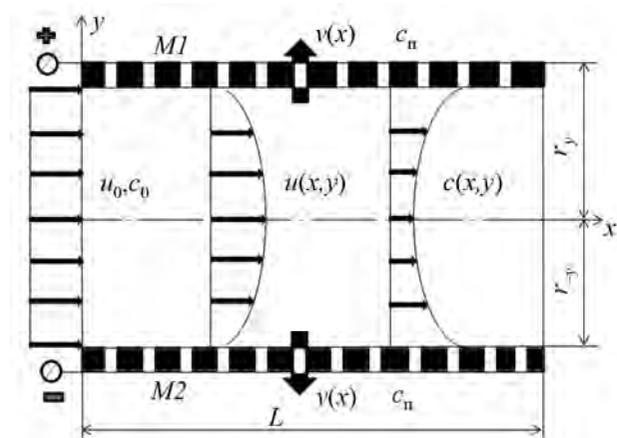


Рис. 3. Схема массопереноса в плоском электрохимическом межмембранном канале $M1, M2$ — полупроницаемые мембраны; L — длина мембранного канала в мембранном элементе, м; r_y — параметр по полувысоте межмембранного канала, м; c и c_n — параметры, характеризующие концентрации растворенного вещества в исследуемом растворе и прикатодном или прианодном пермеате соответственно, кг/м³; u — продольная скорость течения раствора в мембранном элементе, м/с; v — поперечная скорость течения раствора в мембранном элементе, м/с

с граничными условиями

$$c(0, y) = c_0, \tag{13}$$

$$Rv(x, -R)c(x, -R) = D\nabla c(x, -r_y) + z u_M Fc(x, -r_y)\nabla U(x, -r_y), \tag{14}$$

$$Rv(x, R)c(x, R) = D\nabla c(x, r_y) + z u_M Fc(x, r_y)\nabla U(x, r_y); \tag{15}$$

уравнение Пуассона—Больцмана:

$$-\nabla \epsilon_0 \epsilon_p \nabla U(x, y) = \theta \tag{16}$$

с граничными условиями

$$U(x, -r_y) = -v_0, \quad U(x, r_y) = -v_0, \tag{17}$$

$$U(L, y) = 0, \quad U(0, y) = 0. \tag{18}$$

Разработанную математическую модель, представленную системой уравнений (12)—(18), решали методом конечных разностей с определением поля концентраций $c(x, y)$. При этом применяли программу счета, специально разработанную на языке Delphi.

Адекватность математической модели оценивали путем сравнения расчетных значений удельного потока растворителя с экспериментальными данными, полученными при электрохимическом мембранном разделении растворов, содержащих ионы меди для мембран ОПМ-К и МГА-95П.

Расчетные и экспериментальные данные по изменению удельного потока растворителя в зависимости от трансмембранного давления и плотности тока представлены на рис. 4. Видно, что расхождение между ними не превышает 15 %, что свидетельствует об адекватности усовершенствованной математической модели электрохимического мембранного процесса.

Выводы

1. Получены и интерпретированы экспериментальные данные по коэффициенту задержания и выходному удельному потоку растворителя технологических растворов в зависимости от концентрации разделяемого раствора, трансмембранного давления и плотности тока.

2. Выявлена аппроксимационная зависимость и вычислены значения эмпирических коэффициентов для теоретического расчета коэффициента задержания электрохимического мембранного

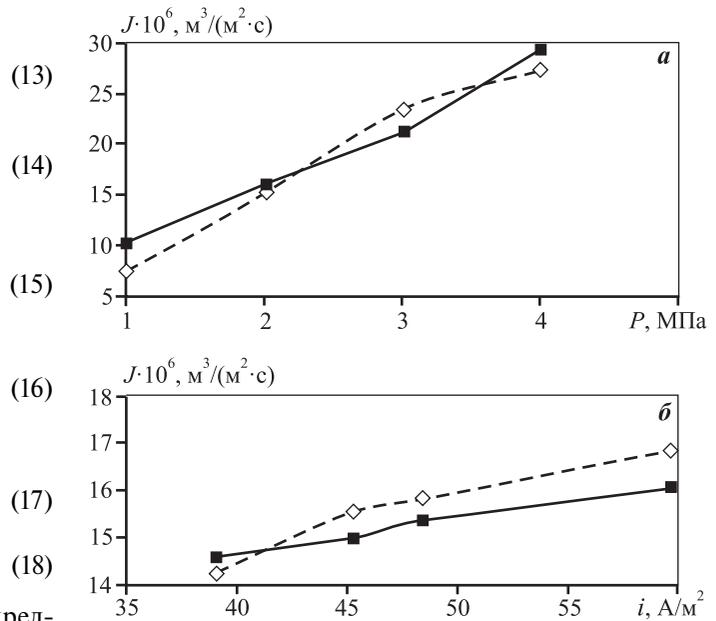


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных удельного потока растворителя для прикатодной мембраны ОПМ-К от трансмембранного давления (а) и плотности тока (б) для раствора сульфата меди
Сплошные линии – экспериментальные данные, штриховые – расчет

процесса разделения технологических растворов в зависимости от их концентрации, физико-химической природы мембраны, трансмембранного давления и плотности тока.

3. Разработана математическая модель электрохимической мембранной очистки растворов на основе решений уравнений Нернста—Планка и Пуассона—Больцмана, позволяющая рассчитывать величину концентраций в трактах пермеата и ретентата. Полученные результаты позволяют оценивать и прогнозировать эффективность электрохимической мембранной очистки технологических растворов от сульфата меди и тринатрийфосфата.

Литература/References

1. Gogina E., Makisha N. Information technologies in view of complex solution of waste water problems. *Appl. Mech. Mater.* 2014. Vol. 587—589. P. 636—639.
2. Сажия В.В., Полковников А.Б., Селдяс И. Проблемы экологии и рационального природопользования в контексте экономического развития России. *Успехи в химии и химической технологии.* 2009. No. 12 (105). С. 94—108.

- Sazhiya V.V., Polkovnikov A.B., Seldias I.* Problems of ecology and rational nature management in the context of Russia's economic development. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2009. No. 12 (105). P. 94–108 (In Russ.).
3. *Колесников В.А., Ильин В.И., Кучеров А.А.* Очистка сточных вод на металлургических предприятиях. *Экология производства*. 2010. No. 3. С. 31–36.
Kolesnikov V.A., Ilyin V.I., Kuchеров A.A. Wastewater treatment at metallurgical enterprises. *Ekologiya proizvodstva*. 2010. No. 3. P. 31–36 (In Russ.).
 4. *Павлов Д.В., Колесников В.А.* Очистка сточных вод различных производств с применением наилучших доступных технологий. *Чистая вода: Проблемы и решения*. 2010. No. 3. С. 74–78.
Pavlov D.V., Kolesnikov V.A. Wastewater treatment of various industries using the best available technologies. *Chistaya voda: Problemy i resheniya*. 2010. No. 3. P. 74–78 (In Russ.).
 5. *Комягин Е.А., Мынин В.Н., Ляпин И.Ф.* Пути решения проблемы очистки сточных вод от тяжелых и радиоактивных металлов. *Экология и пром-сть России*. 2008. No. 11. С. 21–23.
Komyagin E.A., Myinin V.N., Lyapin I.F. Ways of solving the problem of wastewater treatment from heavy and radioactive metals. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2008. No. 11. P. 21–23 (In Russ.).
 6. *Paidar M., Fateev V., Bouzek K.* Membrane electrolysis — History, current status and perspective. *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 209. P. 737–756.
 7. *Aliano A., Cicero G.* AC Electroosmosis: Basics and lab-on-a-chip applications. In: *Encyclopedia of nanotechnology*, 2012. P. 25–30.
 8. *Yoshinobu T.* Ion exchange membranes: Fundamentals and applications. Elsevier, 2015.
 9. *Borchmann A., Rosenwinkel K.H., Gubanov L.N., Katraeva I.V.* Einbindung der Membrantechnik in die Abwasserreinigung mittels Anaerobtechnik. Statusseminar Membrantechnik-10. Hannover: Hannoversche Industrieabwasser Tagung (HIT), 2007. Heft 139.
 10. *Tanninen J., Mänttari M., Nyström M.* Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solutions. *Desalination: Int. J. Sci. Technol. Water Desalt*. 2008. No. 1–3. P. 92–96.
 11. *Su X., Alan Hatton T.* Electrosorption. In: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 2016. P. 1–11.
 12. *Лазарев С.И., Ковалев С.В., Казаков В.Г.* Электробаромембранная очистка промывных вод производства 2,2'-дибензотиазолдисульфида. *Вестн. ТГТУ*. 2013. Т. 19. No. 3. С. 614–618.
Lazarev S.I., Kovalev S.V., Kazakov V.G. Electrobaromembrane purification of wash water produced by 2,2'-dibenzothiazole disulfide. *Vestnik TGTU*. 2013. Vol. 19. No. 3. P. 614–618 (In Russ.).
 13. *Макушев Д.Ю.* Влияние сточных вод Среднеуральского медеплавильного завода на реку Чусовую. *Изв. УрГТУ*. 2003. Вып. 18. С. 291–297.
Makushev D.Yu. Impact of sewage of the Sredneuralsk copper smelter on the Chusovaya river. *Izv. UrGGU*. 2003. Iss. 18. P. 291–297 (In Russ.).
 14. *Simone S., Figoli A., Criscuoli A., Carnevale M.C., Rosselli A., Drioli E.* Preparation of hollow fibre membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD. *J. Membr. Sci.* 2010. Vol. 364. P. 219–232.
 15. *Ковалев С.В.* Повышение эффективности электробаромембранного аппарата плоскокамерного типа. *Хим. и нефтегаз. машиностроение*. 2014. No. 1. С. 13–17.
Kovalev S.V. Increase in the efficiency of an electro-barrier-type apparatus of a flat-chamber type. *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie*. 2014. No. 1. P. 13–17 (In Russ.).
 16. *Pabby A.K., Rizvi S., Requena A.* Handbook of membrane separations: Chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications. 2-nd ed. CRC Press, 2015.
 17. *Konturri K., Murtomäki L., Manzanares J.A.* Ionic transport processes in electrochemistry and membrane science. Oxford University Press, 2008.
 18. *Shestakov K.V., Firpo R., Bottino A., Comite A.* Preliminary study of electro dialysis with model salt solutions and industrial wastewater. In: *Proc. Int. Conf. «Frontiers in Wastewater Treatment and Modelling»*. Palermo, 2017. P. 656–662.
 19. *Лазарев С.И., Абоносимов О.А., Рябинский М.А., Горбачёв А.С.* Модель расчета массопереноса в электробаромембранных аппаратах рулонного типа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 109–111.
Lazarev S.I., Abonosimov O.A., Ryabinsky M.A., Gorbachev A.S. Model for calculating the mass transfer in electro-barreled devices of a roll type. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2008. Vol. 51. Iss. 5. P. 109–111 (In Russ.).
 20. *Головашин В.Л.* Математическая модель совместного электротепломассопереноса в электробаромембранных системах. *Вестн. ТГТУ*. 2014. Т. 20. No. 4. С. 734–746.
Golovashin V.L. Mathematical model of joint electrothermal and heat transfer in electrobaromembrane systems. *Vestnik TGTU*. 2014. Vol. 20. No. 4. P. 734–746 (In Russ.).
 21. *Абоносимов О.А., Кузнецов М.А., Ковалева О.А., Поликарпов В.М., Дмитриев В.М.* Кинетические зависимости и технологическая эффективность электрохимического мембранного разделения сточных вод на предприятиях. *Вестн. ТГТУ*. 2017. Т. 23. No. 4. С. 641–655.
Abonosimov O.A., Kuznetsov M.A., Kovaleva O.A., Polikarpov V.M., Dmitriev V.M. Kinetic dependencies and technological efficiency of electrochemical membrane separation of wastewater at enterprises. *Vestnik TGTU*. 2017. Vol. 23. No. 4. P. 641–655 (In Russ.).

ПАМЯТИ УЧИТЕЛЯ, ПРОФЕССОРА ВЛАДИМИРА КИМОВИЧА ПОРТНОГО (1939–2018)

Профессор кафедры металловедения цветных металлов НИТУ «МИСиС» (г. Москва) В.К. Портной родился 23 апреля 1939 г.

Владимир Кимович – потомственный металлург: его дед был кузнецом, отец Ким Исаевич Портной – известным металловедом, учеником академика А.А. Бочвара, а мама Алла Александровна Вашенко – выпускница кафедры металловедения Московского института стали.

В 1956 г. после окончания школы молодой человек поступает в Московский институт цветных металлов и золота им. М.И. Калинина. Склонность юного металловеда к научным изысканиям и способность вести активную научную работу проявляются уже в институте, и в 1961 г. инженера В.К. Портного распределяют на кафедру. Работая в области жаропрочных и теплопроводных медных сплавов для ракетных двигателей, а также решая проблемы горячеломкости сплавов, Владимир Кимович в 1963 г. награждается золотой медалью ВДНХ за создание испытательной машины, а в 1968 г. успешно защищает диссертационную работу и получает степень кандидата технических наук. Начиная с 1970 г. В.К. Портной и проф. И.И. Новиков ведут совместные исследования в области микроструктурной сверхпластичности. Их монография «Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном», опубликованная в 1981 г., удостоивается премии Д.К. Чернова. Впоследствии она будет переведена на немецкий язык и издана в Германии.

За 58 лет исследований явления сверхпластичности и формирования микроструктурной структуры будет получено много интересных результатов: установлены механизмы сверхпластической деформации в сплавах разного структурного типа, разработаны научные основы и конкретные технологии производства заготовок и изделий из различных сплавов с использованием эффекта сверхпластичности, созданы новые сплавы. Полученные результаты и закономерности будут опубликованы в более чем 200 статьях и 50 авторских свидетельствах и патентах на изобретения.

В 1972 г. В.К. Портной наряду с научной начинает



вести и преподавательскую деятельность как доцент кафедры, а после защиты в 1988 г. докторской диссертации – в должности профессора. Владимир Кимович готовит и читает специальные курсы для студентов разных направлений подготовки, пишет более 20 учебных пособий и лабораторных практикумов, становится одним из основных авторов учебников «Металловедение» и «Дефекты кристаллического строения металлов и методы их анализа». Более 20 аспирантов успешно защищают диссертации под его руководством, а его ученики работают в ведущих промышленных компаниях и научных институтах России и мира.

Дар блестящего экспериментатора и конструктора в значительной мере обеспечивает масштабность работ по сверхпластичности, выполненных на кафедре металловедения цветных металлов. Благодаря созданным им уникальным методикам, установкам, приспособлениям, компьютерным программам группа сверхпластичности продолжает успешно разрабатывать новые сверхпластичные сплавы и технологии формирования ультрамелкозернистой структуры в сплавах на разных основах. Острый ум и знания профессора охватывали не только явление сверхпластичности, где он считался одним из ведущих ученых в стране, но и другие материалы и феномены. Владимир Кимович с удовольствием и интересом решал металловедческие проблемы, возникающие у промышленных партнеров университета, бывших выпускников и сотрудников кафедры. В область его интересов входили сплавы на разных основах, металломатричные композиционные материалы и материалы ядерной техники.

Профессор В.К. Портной ушел из жизни в полном расцвете творческих сил. Он навсегда останется примером человека, преданного науке, человека, всегда готового поддержать и дать мудрый совет, Человека с большой буквы.

Память о выдающемся профессоре и педагоге навсегда останется в сердцах его коллег и учеников.

Сотрудники кафедры металловедения цветных металлов НИТУ «МИСиС»



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

Известия вузов Порошковая металлургия и функциональные покрытия

Научно-технический журнал

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

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



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

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

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

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

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

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

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

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



Известия вузов

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСиС» и ООО «Калвис». В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ. 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), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издается американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

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

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

Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94, e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»
Агентство «Роспечать» – индекс 70382
Объединенный каталог
«Пресса России» – индекс 38610

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



В журнале мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращайтесь в редакцию