



Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. Nº 1

4

Ψ

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

Izvestiya **Non-Ferrous Metallurgy Scientific and Technical Journal**

Vol. 27 № 1 2021 -(

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

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 6 раз в год

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.

Избранные 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: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС» (корп. 4г, оф. 203)

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (яч. 164)

Тел.: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: http://cvmet.misis.ru

Ведущий редактор: Кудинова А.А.

Выпускающий редактор: Соснина О.В.

Дизайн и верстка: Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

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. 9,5 Подписано в печать 12.02.2021 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г. Перерегистрация 10.06.2020 г. ПИ № ФС77-22637



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

© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2021 г.

Учредители

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"»

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4 http://www.misis.ru

ООО «Калвис» (издательство)

Фактический адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405) Почтовый адрес: 119991, Москва, а/я 28 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

Ананьев М.В. – докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург Белов Н.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва Вольдман Г.М. – докт. хим. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва Гречников Ф.В. – локт. техн. наук. акал. 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 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., АО «Аркминерал-Ресурс», Москва Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., ИРНИТУ, Иркутск Никитин К.В. – докт. техн. наук, проф., СамГТУ, Самара Поляков П.В. – докт. хим. наук, проф., СФУ, Красноярск Рычков В.Н. – докт. хим. наук, проф., УрФУ, Екатеринбург Салищев Г.А. – докт. техн. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород Сизяков В.М. – докт. техн. наук, проф., СПГУ, Санкт-Петербург Страумал Б.Б. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл. Ткачева О. Ю. – докт. хим. наук, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург Хина Б.Б. – докт. физ.-мат. наук, доц., ФТИ НАН Беларуси, Минск, Беларусь Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС», Москва Abhilash - Dr., Ph.D., CSIR - National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India Louzguine D.V. - Prof., Dr., Tohoku University, Japan 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 Yücel Onuralp - Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey 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) ISSN 2412-8783 (Online) ISSN 2412-8783 (Online) IOI. 27, Nº I ISSN 2412-8783 (Online) IOI. 20, II ISSN 2412-8783 (Online) IOI. 20, II ISSN 2412-8783 (Online) IOI. 20, II ISSN 2412-8783 (Online) II ISSN 2412-8783 (Online) II

Scientific and Technical Journal Founded in 1958 6 numbers per year

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 selected 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, NUST «MISIS», Leninskii pr. 4g, Moscow, 119991 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (box 164), NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119991 Russia

Phone: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

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

Leading editor: Kudinova A.A.

Executive editor: Sosnina O.V.

Layout designer: Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

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 9,5 Signed print 12.02.2021

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997) Re-registration PI No. FS77-22637 (10.06.2020)



© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya», 2021

Founders

National University of Science and Technology «MISIS» Address: NUST «MISIS», Leninskii pr. 4, Moscow, 119991 Russia

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

LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119991 Russia Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119991 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 Ananyey M.V. - Prof., Dr. Sci., Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS. Ekaterinburg, Russia Belov N.A. - Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», 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 Khina B.B. - Dr. Sci., The Physical-Techical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus Louzguine D.V. - Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Japan Mamvachenkov S.V. - Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia Mansurov Z.A. - Dr. Sci., Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan Medvedev A.S. - Prof., Dr. Sci., JSC «Arcmineral-Resource», Moscow, Russia Naboichenko S.S. – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Ural Federal University, Ekaterinburg, 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 Richkov V.N. - Prof., Dr. Sci., Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia Rudolph Martin – Dr.-Ing., Helmholtz Institute Freiberg for Resource Technology, Freiberg, Germany Sadoway D. - Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA Salishchev G.A. - Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University, Belgorod, Russia Shtansky D.V. - 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. - Prof., 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, Ekaterinburg, Russia Verhaege M. - Prof., Dr., University of Gent, Belgium Vol'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 Yücel Onuralp - Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey Zaikov Yu.P. - Prof., Dr. Sci. Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, 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 Zouboulis A.I. - Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

СОДЕРЖАНИЕ

Обогащение руд цветных металлов

4 Федотов П.К., Сенченко А.Е., Федотов К.В., Бурдонов А.Е. Гравитационно-флотационное обогащение

Металлургия цветных металлов

золотосодержащей руды

16 Румянцев Д.В., Крупнов Л.В., Старых Р.В., Марчук Р.А., Фомичев В.Б. Применение оболочковых фурм на горизонтальных конвертерах Пирса–Смита Надеждинского металлургического завода

Металлургия редких и благородных металлов

28 Пужель А.О., Борисов В.А., Осипов А.Р., Петлин И.В., Киселев А.Д., Адеева Л.Н. Фторидная переработка катализатора крекинга углеводородов нефти с извлечением концентрата РЗЭ

Обработка металлов давлением

36 Кошмин А.Н., Зиновьев А.В., Часников А.Я., Грачев Г.Н. Исследование напряженно-деформированного состояния и трансформации микроструктуры медных электротехнических шин в очаге деформации при непрерывном прессовании

Металловедение и термическая обработка

- 49 Тиен Хиеп Нгуен Исследование кинетики процесса получения нанопорошка кобальта водородным восстановлением в изотермических условиях
- 57 Балакирев В.Ф., Осинкина Т.В., Красиков С.А., Жилина Е.М., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В. Совместное металлотермическое восстановление титана и редких тугоплавких металлов V группы

Энерго- и ресурсосбережение

66 Гущин В.Н., Шпилев Д.А., Медведев Д.Л. Исследование технологических факторов, повышающих выход годного металла при переплаве алюминиевых отходов

Хроника

76 Памяти Евгения Николаевича Селиванова

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

4 Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Gravity-flotation gold-bearing ore concentration

Metallurgy of Nonferrous Metals

16 Rumyantsev D.V., Krupnov L.V., Starykh R.V., Marchuk R.A., Fomichev V.B. Using shell-type tuyeres at Pierce–Smith horizontal converters of the Nadezhda Metallurgical Plant

Metallurgy of Rare and Precious Metals

28 Puzhel' A.O., Borisov V.A., Osipov A.R., Petlin I.V., Kiselev A.D., Adeeva L.N. Fluoride processing of oil hydrocarbon cracking catalyst with REE concentrate extraction

Pressure Treatment of Metals

36 Koshmin A.N., Zinoviev A.V., Chasnikov A.Ya., Grachev G.N. Investigation of the stress-strain state and microstructure transformation of copper busbars in the deformation zone during continuous extrusion

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- **49 Tien Hiep Nguyen** Study on the kinetics of process for obtaining cobalt nanopowder by hydrogen reduction under isothermal conditions
- 57 Balakirev V.F., Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Joint metallothermic reduction of titanium and rare refractory metals of V group

Energy and Resource Saving

66 Gushchin V.N., Shpilev D.A., Medvedev D.L. Research of process factors increasing metal yield during aluminum waste remelting

Chronicle

76 In memory of Evgeny Nikolaevich Selivanov

УДК: 622.7

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-4-15

ГРАВИТАЦИОННО-ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ

© 2021 г. П.К. Федотов, А.Е. Сенченко, К.В. Федотов, А.Е. Бурдонов

Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ), г. Иркутск, Россия

ООО НИИПИ «Технология обогащения минерального сырья», г. Иркутск, Россия

Статья поступила в редакцию 27.08.20 г., доработана 28.09.20 г., подписана в печать 30.09.20 г.

Аннотация: Работа посвящена исследованию обогатимости золотосодержащей руды. Согласно технологическим исследованиям, среднее содержание золота составило 11,88 г/т. Содержание серебра незначительное – 2,43 г/т. Основными рудными минералами пробы являются пирит и пирротин. Среднее содержание этих минералов в руде, по данным минералогического и рентгеноструктурного анализов, составило около 6 % (в сумме). Основные породообразующие минералы исходной руды – кварц (60,1 %), кварц-хлорит-слюдистые агрегаты (3,8%), карбонаты (7,1%). По результатам исследования установлено, что извлечение золота при выполнении теста GRG составило 72,75 % при выходе суммарного концентрата 1,34 % и содержании 664,78 г/т. При этом содержание золота в хвостах – 3,29 г/т. Стадиальный тест показал, что для переработки руды только по гравитационной технологии целесообразно применение двухстадиальной схемы. Первая стадия – в цикле измельчения при крупности руды 60-70 %, вторая – при конечной крупности слива классификации 90 % –0,071 мм. Центробежная сепарация, как операция извлечения свободного золота в цикле измельчения, работает эффективно. Получен концентрат с содержанием золота 2426 г/т при выходе 0,31 % и извлечении 63,74 %. Обогащение измельченных до 90 % -0,071 мм хвостов первой стадии на концентраторе КС-СVD (моделирование) позволило получить извлечение золота в суммарный гравитационный концентрат (КС-MD + KC-CVD) 87,25 % при выходе концентрата 22,63 %. Содержание золота в хвостах составило 1,97 г/т. Результаты гравитационного и флотационного обогащения исходной руды свидетельствуют о целесообразности применения комбинированной гравитационно-флотационной технологической схемы. В замкнутом опыте обогащения исходной руды по этой схеме при естественном значении рН пульпы (без добавления кислоты) получены следующие продукты: гравитационный концентрат с содержанием золота 2426 г/т при выходе 0,31 % и извлечении 64,06 %; флотационный концентрат (после II перечистки) с содержанием золота 122 г/т при выходе 2,90 % и извлечении 33,01 %; суммарное извлечение золота в гравитационно-флотационный концентрат составило 94,07 % при выходе 3,21 % и содержании Аи 345,87 г/т, содержание золота в хвостах флотации было 0,72 г/т.

Ключевые слова: золото, обогатимость, технологические исследования, флотация, гравитация, моделирование, концентрат, хвосты, извлечение.

Федотов П.К. – докт. техн. наук, проф. кафедры «Обогащение полезных ископаемых и охрана окружающей среды» им. С.Б. Леонова ИРНИТУ (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83). E-mail: fedotovpavel@yandex.ru.

Федотов К.В. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Обогащение полезных ископаемых и охрана окружающей среды» им. С.Б. Леонова ИРНИТУ. E-mail: fedotov@istu.edu.

Сенченко А.Е. – ген. директор ООО НИИПИ «Технология обогащения минерального сырья» (Институт ТОМС) (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83/1). E-mail: senchenko@tomsmineral.ru.

Бурдонов А.Е. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Обогащение полезных ископаемых и охрана окружающей среды» им. С.Б. Леонова ИРНИТУ. E-mail: slimbul@inbox.ru.

Для цитирования: Федотов П.К., Сенченко А.Е., Федотов К.В., Бурдонов А.Е. Гравитационно-флотационное обогащение золотосодержащей руды. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 1. С. 4–15. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-4-15.

Gravity-flotation gold-bearing ore concentration

P.K. Fedotov, A.E. Senchenko, K.V. Fedotov, A.E. Burdonov

Irkutsk National Research Technical University (INRTU), Irkutsk, Russia

LLC Research and Development Institute «Technology of mineral raw materials processing» (Institute TOMS), Irkutsk, Russia

Received 27.08.2020, revised 28.09.2020, accepted for publication 30.09.2020

Abstract: The paper focuses on the study of the gold-bearing ore dressability. According to technological research, the average gold content is 11.88 g/t. The silver content is insignificant -2.43 g/t. Main ore minerals in the sample are pyrite and pyrrhotite. According to mineralogical

and X-ray structural analysis, the average content of these minerals in the ore is about 6 % (in total). Main rock-forming minerals of the original ore are: quartz (60.1 %), quartz-chlorite-mica aggregates (3.8 %), carbonates (7.1 %). According to the study results, it was found that the gold recovery in the GRG test was 72.75 % with a total concentrate yield of 1.34 % and a content of 664.78 g/t. At the same time, the gold content in tailings was 3.29 g/t. A stage test showed that it is advisable to use a two-stage scheme for ore processing by gravity technology only. The first stage is in the grinding cycle with the 60-70 % ore size, and the second stage is with the final classifier overflow size of 90 % -0.071 mm. Centrifugal separation has high performance as a free gold recovery operation in the grinding cycle. A concentrate with a gold content of 2426 g/t was obtained with a yield of 0.31 % and a recovery of 63.74 %. The beneficiation of first stage tailings ground to 90 % -0.071 mm at the KC-CVD concentrator (modeling) made it possible to extract gold into a total gravity concentrate (KC-MD + KC-CVD) of 87.25 % with a concentrate yield of 22.63 %. The gold content in tailings was 1.97 g/t. The results of gravity and flotation concentration of the original ore indicate the feasibility of using a combined gravity-flotation technological scheme. In a closed experiment of the initial ore beneficiation according to the gravity-flotation scheme at a natural pH of the pulp (without adding acid), the following products were obtained: gravity concentrate with a gold content of 2426 g/t at a yield of 0.31 % and recovery of 64.06 %; flotation concentrate (after the II cleaning) with a gold content of 122 g/t at a yield of 2.90 % and recovery of 33.01 %; the total gold recovery in the gravity-flotation concentrate was 94.07 % with a yield of 3.21 % and an Au content of 345.87 g/t, the gold content in the flotation tailings was 0.72 g/t.

Keywords: gold, dressability, technological research, flotation, gravity concentration, modeling, concentrate, tailings, extraction.

Fedotov P.K. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of mineral processing and environmental protection of the Irkutsk National Research Technical University (INRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontov str., 83). E-mail: fedotovpavel@yandex.ru. **Fedotov K.V.** – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of mineral processing and environmental protection, INRTU.

E-mail: fedotov@istu.edu.

Senchenko A.E. – general director of LLC Research and Development Institute «Technology of mineral raw materials processing» (Institute TOMS) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontov str., 83/1). E-mail: senchenko@tomsmineral.ru.

Burdonov A.E. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of mineral processing and environmental protection, INRTU. E-mail: slimbul@inbox.ru.

For citation: Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Gravity-flotation gold-bearing ore concentration. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy). 2021. Vol. 27. No. 1. P. 4–15 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-4-15.

Введение

Исследования и технологии горно-обогатительной промышленности развивались непрерывно по мере расширения объема знаний и опыта, совершенствования аналитической и инструментальной базы. Работы в данной области велись с тех пор, как существует горное дело. Несмотря на колоссальное количество научных работ, ведущихся как на территории Российской Федерации [1-4], так и в зарубежных исследовательских центрах Китая [5], Кореи [6], Бразилии [7], исследования по максимально возможному извлечению ценных компонентов из упорных руд весьма актуальны для развития всего горно-обогатительного и металлургического комплексов. На основании анализа литературы [8-11], наиболее востребованным направлением является переработка золотосодержащих руд с различным содержанием веществ, препятствующих полному извлечению ценного компонента.

Для достижения поставленных целей и задач, как правило, применяют различные комплексные схемы переработки: гравитационно-флотационные, гравитационно-металлургические и т.д. Использование той или иной технологии обогащения минерального сырья зависит от множества

различных факторов — таких, как форма частиц, геометрические размеры, масса, смачиваемость, ассоциация с минералами и др. К примеру, в работе [12] показано влияние формы частиц и индекса шероховатости на процесс флотации сырья. В работе [13] представлены исследования по влиянию крупности частиц сырья на эффективность обогащения в промышленных условиях. В силу своей химической инертности почти все золото в земной коре находится в самородном состоянии, а именно в виде металла с незначительным содержанием примесей. Ввиду этого факта и физических свойств данного металла становится возможным применение гравитационных способов разделения минералов. Однако использование такой технологии при наличии тонкодисперсного сырья часто сопровождается высокими потерями ценного компонента и негативным воздействием на объекты окружающей среды.

В этом случае более перспективна комплексная схема переработки с применением высокоэффективных обогатительных процессов. Так, флотация является наиболее эффективным и востребованным способом обогащения золотосодержащих руд, когда в них присутствуют сульфидные минералы, даже в незначительных количествах [14]. Гравитационные методы предпочтительны для извлечения более крупных частиц ценных минералов [15]. Гравитационно-флотационные технологии переработки золотосодержащих руд достаточно распространены и эффективны среди способов обогащения минерального сырья [16—19].

Настоящая работа посвящена применению гравитационно-флотационной схемы переработки золотосодержащего сырья одного из российских месторождений.

Объект исследования

Исследование проводилось с использованием пробы, которая характеризует малосульфидный золотокварцевый тип руды. Среднее содержание золота в технологической пробе, по данным акта отбора, — 8,5 г/т. Гранулометрический состав руды крупностью –2+0 мм, подготовленной для тестов, представлен в табл. 1.

По данным ситового анализа руды, распределение золота по классам крупности неравномерно его содержание колеблется от 8,6 г/т (-0,2+0,1 мм) до 17,50 г/т (-1+0,5 мм). Такой характер распределения является признаком наличия в дробленой руде частиц золота крупных и средних размеров в свободной форме и в богатых сростках.

Результаты оптико-эмиссионного анализа руды (анализы ICP90, ICP40) показали, что концентрация вредных элементов — мышьяка и сурьмы не превышает 0,005 %, и они не будут оказывать отрицательного влияния на процессы переработки руды. Содержание SiO₂ — 78,7 %. Доля тяжелых цветных металлов (Cu, Pb, Zn) составляет тысячные доли процента, и они не будут иметь промышленного значения для извлечения. Единственным ценным компонентом руды является золото.

Породы месторождения представлены оруденелыми карбонатно-кварцевыми породами с разнозернистым гранобластовым кварцем, железистым кальцитом или анкеритом в интерстициях кварцевых зерен, группирующихся в пятнистые, прожилковидные скопления. Из карбонатных минералов присутствуют изометричные зерна сидерита, при разложении которого выделяются неправильные зерна магнетита. Из других нерудных минералов в шлифах встречаются чешуйки хлорита, мусковита, агрегаты эпидота.

Основными породообразующими минералами исходной руды являются: кварц — 60,1 %, кварц хлорит-слюдистые агрегаты — 3,8 %, карбонаты — 7,1 %. Шламы представлены карбонатизированной слюдисто-кварцевой, с хлоритом, массой — 22,8 %. Рудные минералы (сульфиды) были выражены пиритом — 2,2 %, арсенопиритом — знаки; халькопиритом и галенитом — редкие знаки. По содержанию сульфидов руда данного месторождения является бедной, по степени окисления — сульфидной.

Фазовый анализ исходной руды показал, что при крупности –2 мм доля свободного золота составляет 29,11 %. С увеличением тонины помола (-0,071 мм) до 60 % и далее до 95 % количество свободного золота повышается — 50,50 и 63,16 % соответственно. Доля цианируемого золота (свободно-

Таблица 1. Гранулометрическая характеристика дробленой руды (-2 мм) с распределением золота, серебра, железа и серы по классам крупности

Table 1. Ci	rushed ore	size grading	(-2 mm)	with gold.	silver,	iron and	sulfur	grain siz	e distribution
			()		,			0	

Класс крупности продукта, мм	Выход фракции, %	Содержание Аи, г/т	Распреде- ление Аи, %	Содержание Fe, %	Распреде- ление Fe, %	Содержание S, %	Распреде- ление S, %
-2+1	38,31	9,6	33,11	5,73	33,18	2,63	32,68
-1+0,5	13,74	17,50	21,65	5,66	11,76	2,77	12,35
-0,5+0,315	6,60	13,20	7,84	5,73	5,72	2,67	5,72
-0,315+0,2	7,03	9,40	5,95	5,77	6,14	2,65	6,05
-0,2+0,1	11,36	8,60	8,80	6,57	11,28	3,40	12,53
-0,1+0,071	5,95	9,50	5,09	7,83	7,04	4,14	7,99
-0,071+0,045	4,65	12,20	5,11	8,67	6,10	4,32	6,52
-0,045+0	12,34	11,20	12,44	10,07	18,78	4,04	16,17
Итого	100,00	11,11	100,00	6,62	100,00	3,08	100,00

го и в сростках) при крупности -2 мм составляет 57,59 %, с размером -0,071 мм в количестве 60 и 95 % — соответственно 77,35 и 93,29 %.

Можно сделать вывод, что данная руда является благоприятным сырьем для обогащения гравитационными и флотационными способами. Также возможна эффективная переработка исходной руды и продуктов ее обогащения гидрометаллургическими методами.

Методика исследований

Методика проведения эксперимента на обогатимость гравитационными методами

Результаты изучения вещественного состава руды показали, что при измельчении до крупности 95 % -0,071 мм более половины золота (63,16 %) присутствует в свободной форме. Поэтому для переработки данной руды целесообразно использовать методы гравитационного обогащения, в частности центробежную сепарацию с малым (до 1,5 %) и увеличенным (более 1,5 %) выходом концентрата.

Возможность применения центробежных методов для извлечения свободного золота из руды месторождения устанавливали по результатам специального международного GRG-теста (методика компании «Knelson», Kaнaда).

Конечную крупность измельчения и целесообразность обогащения руды промежуточной крупности определяли по результатам стадиального теста обогащения на центробежном концентраторе (методика TOMC).

Оценку уровня извлечения свободного золота на промежуточной крупности руды (60 % –0,071 мм) гравитационными методами проводили по результатам укрупненных тестов обогащения на отсадочной машине и на сепараторе с периодической разгрузкой.

Влияние выхода концентрата на извлечение золота устанавливали по результатам моделирования обогащения руды на сепараторе с непрерывной разгрузкой концентрата.

Всего на стадии исследований по обогащению руды месторождения гравитационными методами были выполнены следующие тесты:

— GRG-тест (методика компании «Knelson», Канада), цель которого состояла в определении количества золота, извлекаемого гравитацией, и оценке возможности применения центробежных сепараторов с малым выходом концентрата для обогащения руды месторождения. Методика выполнения GRG-теста предусматривает трехстадиальное обогащение руды: на первой стадии крупность питания составляет –2,0 (1,7) мм, на второй ориентировочно 80 % –250 мкм, на третьей — 80 % –75 мкм [20—22]. Результаты гравитационного теста представлены в табл. 2.

 стадиальный тест ТОМС с определением оптимальной (конечной) крупности измельчения руды (по результатам стадиального гравитационного обогащения руды) и количества стадий гравитационного обогащения. Опыт проводился на центробежном концентраторе с последовательным снижением крупности руды на каждой стадии. Исследовался материал крупностью –2 мм в диапазоне от 16,99 до 93,96 % фракции -0,071 мм. На каждой стадии выполнялось по 4 операции обогащения (на первой стадии — 2 операции). На основе полученных данных построен график зависимости извлечения золота от крупности руды (рис. 1), дополненный, по данным расчета критерия Хенкока, кривой эффективности обогащения. В полном объеме результаты стадиального теста приведены на рис. 2.

Моделирование извлечения золота в цикле измельчения (первая стадия обогащения) — целью являлась оценка возможности извлечения свободного золота на промежуточной крупности руды (~60 % -0,071 мм) гравитационными методами при малом выходе концентрата. Было проведено однократное обогащение на центробежном концентраторе (КС-MD) навески исходной руды крупностью



Рис. 1. Зависимость эффективности извлечения золота от крупности измельчения руды

1 – извлечение Au; 2 – эффективность

Fig. 1. Dependence of gold extraction efficiency on ore grinding size

1 - Au recovery; 2 - efficiency

60 % -0,071 мм. Для оценки возможности выделения свободного золота в «золотую головку» выполнена металлургическая доводка концентрата.

Моделирование второй стадии обогащения на КС-СVD с доводкой концентрата — в результате данного тестирования предварительно оценивалась применимость концентратора КС-СVD для извлечения золота из хвостов первой стадии обогащения и определялось влияние выхода конечного гравитационного концентрата на показатели обогащения. Предварительная оценка выполнялась путем моделирования процесса с использованием концентрационного стола (СКО) и центробежного концентратора с периодической разгрузкой концентрата (КС-MD).

Концентрат СКО в совокупности с концентра-



Рис. 2. Схема и результаты стадиального обогащения руды в центробежном концентраторе с периодической разгрузкой концентрата КС-MD3

В представленной схеме

 γ, %
 β, г/т

 ε,%

обозначены следующие показатели: γ – выход продукта, ϵ – извлечение, β – содержание компонента в концентрате

Fig. 2. Diagram and results of staged ore dressing in a centrifugal concentrator with periodic KC-MD3 concentrate unloading

In the presented scheme $\begin{array}{|c|c|c|}\hline \gamma, \% & \beta, g/t \\\hline \epsilon, \% & \hline \end{array}$ the following values are indicated: $\gamma - product yield, \epsilon - recovery, \beta - component content in the concentrate$

Крупность	Προπνκτ	Выход п	родукта	Содержание Аи,	Извлечение Аи, %
измельчения, мкм	продукт	Г	%	Г/Т	
1401	Концентрат, стадия1	99,0	0,47	626,00	24,80
163	Концентрат, стадия 2	99,0	0,47	1007,00	39,89
	Концентрат, стадия 3	84,0	0,40	240,00	8,07
0.3	Отвальные хвосты	20703,0	98,66	3,29	27,24
Исходное питан		20985	100,00	11,91	100,00
	Суммарный концентрат	282,0	1,34	644,78	72,76

Таблица 2. Результаты теста GRG (извлечение золота по стадиям)

Table 2. GRG test results (gold recovery by stages)

том KC-MD характеризует продукт доводки концентрата KC-CVD при получении конечного гравитационного концентрата. Такой подход позволяет предварительно оценить возможность применения CVD для обогащения руды. При необходимости показатели работы CVD уточняются на укрупненных тестах.

Тест осуществляли на хвостах первой стадии, полученных при обогащении руды на КС-МD. Обогащение проводили в несколько последовательных этапов на центробежном концентраторе (КС-MD3) и концентрационном столе (СКО). Концентраты КС-MD3 и СКО каждого этапа объединяли. На хвостах повторяли операцию обогащения на КС-MD3 и СКО. Всего выполнено 6 этапов, в итоге получены 6 концентратов и хвосты.

Полученная зависимость эффективности извлечения золота от выхода концентрата KC-CVD представлена на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость эффективности извлечения золота от выхода концентрата КС-CVD

1 – извлечение Au; 2 – эффективность

Fig. 3. Dependence of gold recovery efficiency on KC-CVD concentrate yield

1 - Au recovery; 2 - efficiency

Методика проведения эксперимента на обогатимость флотационными методами

Исследование обогатимости руды технологической пробы проводили на исходной руде и хвостах гравитационного обогащения. Целью являлась отработка оптимального режима выполнения флотации для получения сульфидного золотосодержащего концентрата: крупность измельчения руды, реагентный режим, плотность пульпы, время флотации по операциям, структура флотационной схемы.

Определение оптимальной крупности измельчения исходной руды. С целью выявления оптимальной степени помола исходной руды для флотации была поставлена серия тестов на материале крупностью -0,071 мм (70-95 %). В качестве пенообразователя на начальной стадии исследований использовалось сосновое масло. Регуляторы среды не подавались. Флотация проводилась при естественном уровне pH = 8,04, формирующемся за счет растворения минералов руды. Выполнялись операции основной и контрольной флотаций.

Установление оптимальной крупности измельчения хвостов гравитации для флотации обусловило серию тестов на материале крупностью 70, 80, 85, 90 и 95 % фракции -0,071 мм. Пенообразованием служило сосновое масло. Регуляторов среды не вводили. Флотация проводилась при естественном уровне pH = 7,64. Выполнялись операции основной и контрольной флотаций. Для оценки результатов флотации в каждом опыте было рассчитано значение критерия Хенкока, характеризующего эффективность протекания флотационного процесса, и построен график зависимости этого показателя



Рис. 4. Зависимость эффективности обогащения от крупности измельчения хвостов гравитации перед флотацией

Fig. 4. Dependence of beneficiation efficiency on gravity tailing grinding size before flotation

от крупности измельчения хвостов гравитации (рис. 4).

Исследование кинетики флотации. С целью выбора типа и расхода пенообразователя для флотации были поставлены три теста на материале крупностью 90 % –0,071 мм. В качестве пенообразователей использовались такие реагенты, как сосновое масло, Т-66 и Т-80 (близкий по свойствам к Т-92). Расход собирателя и время флотации были одинаковыми для всех опытов. Расход пенообразователя подбирался опытным путем по виду и нагруженности пенного слоя. Базовым являлся опыт с применением соснового масла.

Открытые опыты по флотации хвостов гравитационного обогащения при разной плотности пульпы. С целью установления показателей флотации на оптимальном режиме и проверки влияния на них плотности пульпы были поставлены 3 открытых опыта на хвостах гравитации, в которых содержание твердого в пульпе составляло 20, 27 и 35 мас.%. В каждом опыте выполнялись основная и контрольная операции. Реагентный режим и время флотации были приняты по результатам выполнения кинетических тестов. Тесты показали, что оптимальное значение содержания твердого в пульпе находится в диапазоне 27-30 %. Его увеличение с 27 до 35 % вызывает повышение выхода концентрата с 11,90 до 12,92 % при почти неизменном извлечении в него золота. Это приводит к снижению содержания Аи в концентрате с 31,78 до 29,31 г/т.

Открытый опыт флотации хвостов гравитационного обогащения по полной схеме был поставлен на оптимальных режимах, установленных на поисковой стадии исследований, с целью уточнения показателей обогащения. Флотация выполнялась при естественном значении pH пульпы, формирующемся за счет растворения минералов руды. Схема флотации включала основную, контрольную и две перечистные операции.

Замкнутый опыт по гравитационно-флотационному обогащению исходной руды при естественном значении pH пульпы. Для установления показателей обогащения исходной руды по гравитационно-флотационной схеме был поставлен тест, в котором флотация проводилась с возвратом промпродуктов (5 замкнутых циклов) по режиму, отработанному на предварительной стадии исследований.

Схема выполнения опыта приведена на рис. 5. Исходная руда измельчалась до крупности 60 % -0,071 мм и обогащалась центробежной сепарацией с целью извлечения свободного золота и богатых сростков. Хвосты центробежной сепарации доизмельчались до крупности 90 % -0,071 мм и поступали на флотацию, в которой были предусмотрены основная, контрольная и две перечистные операции. Флотация выполнялась в замкнутом цикле с оборотом промпродуктов при использовании оборотного водоснабжения по «короткой» схеме (через сгуститель хвостовых продуктов).

Для оценки технологической эффективности применяемых процессов обогащения использовалась формула Луйкена—Хенкока:

$$E = \frac{\gamma(\beta - \alpha)}{\alpha(1 - \alpha)},$$

где α — содержание ценного компонента в исходном материале; β — содержание ценного компонента в обогащенном продукте; γ — выход обогащенного продукта.

Процесс считается весьма эффективным при E > 75 %, эффективным, если E > 50 %, и неэффективным при E < 25 %.

Результаты и их обсуждение

Исследование руды месторождения на обогатимость гравитационными методами

Оценка возможности применения центробежных методов (GRG-тест). Общий объем золота, извлекаемого гравитацией, после трех стадий обогащения составил 72,75 % при выходе концентрата 1,34 %. Так, на первой стадии было получено извлечение гравитацией 24,80 %, на второй и третьей стадиях — соответственно 39,89 и 8,07 %. Расчет-



Аи-содержащий концентрат

Рис. 5. Схема выполнения замкнутого опыта по гравитационно-флотационному обогащению руды при естественном значении pH

п/п – промпродукт

Fig. 5. Locked-cycle test diagram for gravity-flotation ore concentration at natural pH π/π – middlings

ное содержание золота в исходной руде для теста GRG составило 11,91 г/т.

Результаты GRG-теста показали, что руда месторождения эффективно обогащается центробежными методами. Уровень извлечения золота гравитацией при стадиальном измельчении руды высокий, а именно 72,75 %. Но для более полного его извлечения может быть рекомендовано использование центробежных концентраторов в комбинированных схемах (гравитация—флотация и т.п.).

Стадиальное центробежное обогащение руды. На исходной крупности руды –2 мм (16,99 % –0,071 мм) извлечение золота составило 36,37 %. При измельчении до 49,10 % –0,071 мм оно возросло на 31,82 % до суммарного значения 68,19 %. При измельчении до 66,33 % –0,071 мм достигнуто суммарное извлечение золота 76,77 %. Дальнейшее снижение крупности руды до 89,47 и 93,96 % позволило дополнительно извлечь соответственно 4,21 и 2,01 % Аu. Общее извлечение золота в суммарный концентрат было 87,44 % при его содержании 71,56 г/т и выходе 13,70 %. В этих условиях содержание золота в хвостах составило 1,63 г/т. В исходной руде оно было 11,21 г/т. Зависимость эффективности извлечения золота от крупности измельчения представлена на рис. 1.

Высокое извлечение золота (76—81 %) на промежуточной крупности 66—77 % -0,071 мм указывает на целесообразность применения гравитационного обогащения руды в цикле измельчения. При крупности 90 % -0,071 мм интенсивность роста кривой эффективности снижается (точка перегиба), и эта крупность может быть принята как конечная для гравитационного обогащения. Рекомендуется использование двухстадиальной схемы обогащения (см. рис. 2): первая стадия в цикле измельчения при промежуточной крупности руды 60—70 % -0,071 мм, вторая стадия на сливе узла классификации с конечной крупностью руды 90 % -0,071 мм (для гравитационного обогащения).

Таблица 3. Резул	ьтаты обогащения	руды по гравитацио	нно-флотационной схе	ле
(замкнутый опыт	г, естественное знач	чение рН пульпы)		

Table 3. Results of gravity-flotation ore concentration (locked-cycle test, natural value of pulp pH)

Продукт	Выход продукта, %	Содержание Аи, г/т	Извлечение Аи, %	Содержание Fe, %	Извлечение Fe, %	Содержание S, %	Извлечение S, %
Обогащен	ие руды цен	нтробежной	сепарацие	й в цикле и	змельчения	на КС-МD	3
Гравитационный концентрат	0,31	2426,00	64,06	39,18	1,79	35,44	3,98
Измельчение хвостов гравитации до крупности 90 % —0,071 мм Обогащение флотацией							
Концентрат флотации	2,90	122,20	30,01	42,16	18,54	39,16	43,64
Суммарный гравитационно- флотационный концентрат	3,21	345,87	94,07	41,75	20,33	38,58	47,62
Хвосты	96,79	0,72	5,93	5,43	79,67	1,41	52,38
Исходная руда	100,00	11,82	100,00	6,60	100,00	2,60	100,00

Моделирование извлечения золота в цикле измельчения (первая стадия обогащения). Результаты опыта показали, что центробежная сепарация в цикле измельчения на промежуточной крупности 60 % –0,071 мм работает эффективно. Получен концентрат с содержанием золота 2426,0 г/т при выходе 0,31 % и извлечении 63,74 %. Поэтому данный процесс может быть рекомендован к использованию в промышленной технологической схеме. Ориентировочный уровень извлечения золота в богатый концентрат — «золотую головку», по результатам металлургической доводки концентрата КС-MD, составит 59,60 % от исходной руды.

Моделирование второй стадии обогащения на КС-СVD с доводкой концентрата. В ходе предварительных тестов было установлено, что руда месторождения эффективно обогащается центробежной сепарацией с малым выходом концентрата. Но при этом извлечение золота недостаточно полное. Одним из возможных направлений его повышения гравитационными методами, в том числе связанного с минералами пустой породы и сульфидами, может быть применение на второй стадии обогащения центробежного концентратора КС-СVD с непрерывной разгрузкой концентрата.

По результатам теста построен график (рис. 3) зависимости извлечения золота от выхода концентрата первой и второй стадий. Дополнительно рядом нанесена кривая эффективности обогащения, построенная по данным расчета критерия Хенкока. Видно, что значительное количество золота (65—70 %) извлекается при выходе концентрата 0,5—1,0 %. Далее, при увеличении выхода концентрата до 3,17 %, рост кривой эффективности замедляется. На этом этапе происходит извлечение золота в сростках с породой и сульфидами.

При повышении выхода концентрата более 3,17 % эффективность обогащения начинает снижаться. На этом этапе извлечение золота происходит со значительным разубоживанием концентрата пустой породой. Точка перегиба кривой эффективности соответствует определению минимально необходимого выхода концентрата. В данном случае выход суммарного гравитационного концентрата (КС-MD и КС-CVD) должен составлять не менее 3,17 %, включая выход концентрата CVD после доводки, равный 2,86 %. При этом содержание золота в суммарном концентрате составит 303,71 г/т при извлечении 81,04 %, а в хвостах его количество будет равно 2,33 г/т.

Результаты теста показали, что с высоким выходом концентрата КС-СVD (максимально — 22,63 %) извлечение золота в суммарный гравитационный концентрат высокое — 87,25 %. Однако его содержание в хвостах при этом остается значительным — 1,97 г/т. После доводки концентрата извлечение золота снижается до 81,04 %, а его содержание в хвостах, соответственно, возрастает до 2,33 г/т. Следовательно, использование концентратора КС-СVD на второй стадии обогащения не обеспечивает полноты извлечения золота. Перспективность применения CVD может быть определена после сравнения с другими альтернативными методами обогащения. В связи с этим инициированы дальнейшие исследования по обогатимости руды методами флотации.

Исследование обогатимости руды месторождения методами флотации

По итогам выполненных тестов сделаны следующие выводы:

— результаты балансового расчета содержания золота в исходной руде для каждого опыта показали значительный разброс значений данного параметра (в пределах 9,63—11,79 г/т). При этом и извлечение золота во флотационный концентрат основной операции бессистемно колебалось в диапазоне 64,14—70,95 % вне всякой связи с крупностью измельчения руды, что не позволило установить оптимальное значение данного показателя;

 общий уровень извлечения золота во флотационный концентрат в опытах оставался на относительно невысоком уровне (64,14-70,95 %), что свидетельствовало о недостаточно высокой эффективности работы флотации на исходной руде. Данное обстоятельство, скорее всего, опять же объясняется присутствием в руде крупного свободного золота, которое вследствие большой массы частиц не может выходить в пенный продукт и остается в камерном продукте флотации. Очевидно, что для руды технологической пробы месторождения более перспективной будет являться комбинированная схема обогащения, включающая гравитационные процессы для улавливания свободного золота и флотацию для извлечения тонкого свободного золота и золота, связанного с сульфидными минералами. В связи с вышеназванными проблемами было принято решение поисковые опыты на исходной руде прекратить и продолжить исследования по флотации на хвостах гравитационного обогащения.

Определение оптимальной крупности измельчения хвостов гравитации. Установлено (см. рис. 4), что показатель эффективности обогащения возрастает до крупности измельчения руды 90 % -0,071 мм, а затем начинает снижаться. Следовательно, при крупности измельчения хвостов гравитации больше, чем 90 % -0,071 мм, тонина помола руды уже не способствует улучшению показателей обогащения. Извлечение золота в концентрат остается примерно на одинаковом уровне. Содержание золота в хвостах для крупности измельчения 90 и 95 % класса -0,071 мм практически одинаково (0,71 и 0,70 г/т), поэтому за оптимальную для флотации была принята крупность измельчения хвостов гравитации, равная 90 % -0,071 мм.

Исследование кинетики флотации позволило сделать следующие выводы:

— среди реагентов минимального расхода требовало сосновое масло (нормальное пенообразование обеспечивало 60 г/т для основной и контрольной операций), в то время как Т-66 и Т-80 для нормального ведения процесса необходимо было 100 г/т;

 при использовании оксаля Т-66 выход концентрата снижался с 11,1 до 9,30 % и при равной с сосновым маслом эффективности обогащения уменьшалось извлечение золота в концентрат флотации;

— применение оксаля Т-80, близкого по вспенивающим свойствам к Т-92, давало такие же результаты обогащения, как на сосновом масле, и даже незначительно лучше, поэтому дальнейшие опыты проводились с этим реагентом.

Для определения оптимального времени флотации по операциям были поставлены две группы тестов по изучению кинетики основной, контрольной и перечистной операций. Во всех тестах выполнялась фракционная съемка концентратов и в каждой фракции определялось содержание золота. Использовался оптимальный реагентный режим при крупности измельчения руды 90 % -0,071 мм: бутиловый ксантогенат (БКК) = 150 + + 75 г/т, Т-80 = 60 + 40 г/т, рН пульпы соответствовало естественному значению 7,64.

Анализ полученных результатов позволил определить оптимальное время флотации по операциям с учетом следующих особенностей:

 оптимальное время основной операции составляло 6 мин. В последующих операциях (7—9 и 10—12 мин) содержание золота резко снижается, прирост извлечения становится незначительным и не превышает 1,0—1,5 %;

2) время контрольной флотации целесообразно принять равным 18—20 мин (6 мин от основной флотации + 13 мин контрольной флотации);

3) продолжительность первой перечистной операции целесообразна 4—6 мин — ее увеличение будет приводить к разубоживанию концентрата при незначительном приросте извлечения золота;

4) высокое содержание золота в первой фракции перечистной операции, почти в 3 раза превышающее среднее содержание в данном концентрате, свидетельствует о целесообразности включения в схему флотации второй перечистной операции.

Открытые опыты по флотации хвостов гравитационного обогащения при разной плотности пульпы. Снижение содержания твердого в пульпе до 20 % приводит к уменьшению выхода концентрата и падению извлечения в него золота — извлечение Au в суммарный концентрат флотации составило 83,29 %, что на 4,27 % меньше, чем при 27 %-ной доле твердого. Следовательно, изменение плотности пульпы ниже оптимального значения неблагоприятно влияет на результаты флотации. Повышение плотности пульпы сверх оптимального значения оказывает менее значимое воздействие, приводящее лишь к разубоживанию концентрата пустой породой.

Открытый опыт флотации хвостов гравитационного обогащения по полной схеме. Тест показал, что из хвостов гравитационного обогащения после второй перечистки может быть получен концентрат с содержанием золота 129 г/т при выходе 2,50 %. Суммарное извлечение золота в продукты флотации составило 87,65 % при выходе 12,5 %. Содержание золота в хвостах контрольной флотации было 0,60 г/т. Данные результаты можно считать удовлетворительными, и на выбранном режиме целесообразно провести замкнутый опыт для определения показателей обогащения руды по гравитационно-флотационной схеме.

Замкнутый опыт по гравитационно-флотационному обогащению исходной руды при естественном значении pH пульпы (см. рис. 5). В результате обогащения получены следующие продукты:

 – гравитационный концентрат с содержанием золота 2426 г/т при выходе 0,31 % и извлечении 64,06 %;

— флотационный концентрат (после II перечистки) с содержанием золота 122 г/т при выходе 2,90 % и извлечении 30,01 %.

Суммарное извлечение золота в гравитационно-флотационный концентрат составило 94,07 % при выходе 3,21 % и содержании Au 345,87 г/т, содержание золота в хвостах флотации — 0,72 г/т.

На основании данных, полученных в результате изучения гранулометрического состава продуктов обогащения, установлено, что извлечение золота из руды увеличивается с уменьшением крупности фракций руды. Наименьшее содержание золота в хвостах и наибольшее в концентрате отмечаются во фракции -0,045 + 0 мм. По мере повышения крупности фракций в хвостах концентрация золота в них растет, а содержание Au во фракциях флотоконцентрата снижается.

Для проверки влияния щелочности пульпы на показатели обогащения исходной руды по гравитационно-флотационной схеме был поставлен замкнутый опыт, в котором флотация выполнялась с добавлением небольшого количества серной кислоты для активации золотосодержащего пирита. В этом случае величина рН пульпы уменьшалась с 7,64 (естественное значение) до 7,06. Результаты данного опыта показали, что в этом случае отмечается рост выхода флотоконцентрата с 2,90 до 3,61 %, т.е. на 24,5 % (отн.). При этом извлечение золота во флотоконцентрат повышается с 30,01 до 30,22 % (на 0,7 отн.%). Следовательно, проведение флотации с добавлением кислоты почти не увеличивает извлечение золота, но при этом приводит к значительному разубоживанию флотоконцентрата и снижению содержания в нем золота, а также, возможно, к повышению категории опасности хвостов. Поэтому добавление серной кислоты при флотации руды месторождения признано нецелесообразным.

Как и в предыдущем опыте, анализ гранулометрического состава продуктов обогащения показывает, что лучше всего обогащается фракция руды крупностью -0,045 + 0 мм. В этом классе отмечается минимальное содержание золота в хвостах (0,46 г/т) и максимальное (111 г/т) — во флотационном концентрате. По мере увеличения крупности фракций содержание золота в хвостах возрастает, а в концентрате — уменьшается.

Заключение

Результаты гравитационного и флотационного обогащения исходной руды свидетельствуют о целесообразности применения комбинированной гравитационно-флотационной технологической схемы.

В замкнутом опыте обогащения исходной руды по гравитационно-флотационной схеме при естественном значении рН пульпы (без добавления кислоты) получены следующие продукты: гравитационный концентрат с содержанием золота 2426 г/т при выходе 0,31 % и извлечении 64,06 %; флотационный концентрат (после II перечистки) с содержанием золота 122 г/т при выходе 2,90 % и извлечении 33,01 %. Суммарное извлечение золота в гравитационно-флотационный концентрат составило 94,07 % при выходе 3,21 % и содержании Au 345,87 г/т, содержание золота в хвостах флотации — 0,72 г/т.

Литература/References

- Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Concentration studies for low sulfide ores. Obogashchenie Rud. 2020. No. 3. P. 15–21. DOI: 10.17580/or.2020.01.03.
- Pelikh V.V., Salov V.M., Burdonov A.E., Lukyanov N.D. Application of Knelson CVD technology for beneficiation of gold-lead ore. *Obogashchenie Rud.* 2019. No. 1. P. 3–11. DOI: 10.17580/or.2019.01.01.
- Fedotov P.K., Senchenko A.K., Fedotov K., Burdonov A.E. Studies of enrichment of sulfide and oxidized ores of gold deposits of the Aldan shield. J. Mining Inst. 2020. No. 242. P. 218–227. DOI: 10.31897/PMI.2020.2.218.
- Chanturiya V.A., Ivanova T.A., Zimbovskiy I.G., Koporulina E.V. Investigation of modified coal sorbents for fine gold reextraction during flotation concentration. *Tsvetnye Metally.* 2017. No. 9. P. 28–34. DOI: 10.17580/ tsm.2017.09.04.
- Qin H., Guo X., Tian Q., Zhang L. Pyrite enhanced chlorination roasting and its efficacy in gold and silver recovery from gold tailing. Separ. Purific. Technol. 2020. No. 250. Art. 117168. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117168.
- Cho K., Kim H., Myung E., Purev O., Choi N. Park C. Recovery of gold from the refractory gold concentrate using microwave assisted leaching. *Metals*. 2020. No. 10. Art. 571. DOI: 10.3390/met10050571.
- Santos N.T.D.G., Moraes L.F., Da Silva M.G.C., Vieira M.G.A. Recovery of gold through adsorption onto sericin and alginate particles chemically crosslinked by proanthocyanidins. J. Cleaner Product. 2020. No. 253. Art. 119925. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119925.
- Umarova I.K., Matkarimov S.T., Makhmarezhabov D.B. Development of a flotation technology for gold-bearing ores of the amantaytau deposit. *Obogashchenie Rud*. 2020. No. 2. P. 29–33. DOI: 10.17580/or.2020.02.05.
- Bulatovic S.M. Flotation behaviour of gold during processing of porphyry copper-gold ores and refractory gold-bearing sulphides. *Miner. Eng.* 1997. No. 10. P. 895– 908. DOI: 10.1016/s0892-6875(97)00072-1.
- De Carvalho L.C., Da Silva S.R., Neto Giardini R.M., De Souza L.F.C., Leao V.A. Bio-oxidation of refractory gold ores containing stibnite and gudmundite. Environ. *Technol. Innov.* 2019. No. 15. Art. 100390. DOI: 10.1016/j. eti.2019.100390.
- 11. Bidari E., Aghazadeh V. Alkaline leaching pretreatment

and cyanidation of arsenical gold ore from the Carlin-type Zarshuran deposit. *Canad. Metall. Quart.* 2018. No. 57. P. 283–293. DOI: 10.1080/00084433.2018.1444931.

- Huang Z.-J., Sun W., Gao Z.-Y. Effects of grinding on mineral surface properties and flotation behaviors. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao* (*Chin. J. Non-Ferr. Met.*). 2019. No. 29. P. 2671–2680. DOI: 10.19476/j.ysxb.1004. 0609.2019.11.24.
- Duchnowska M., Bakalarz A. Influence of feed particle size on upgrading selectivity of scavenger stage of industrial copper ore flotation. *Miner. Metall. Proc.* 2015. No. 32 (4). P. 215–221. DOI: 10.1007/bf03402478.
- Acarkan N., Bulut G., Gül A., Kangal O., Karakaş F., Kökkiliç O., Önal G. The effect of collector's type on gold and silver flotation in a complex ore. *Separ. Sci. Technol.* 2010. No. 46. P. 283–289. DOI: 10.1080/01496395.2010.512029.
- Chen Q., Yang H.-Y., Tong L.-L., Niu H.-Q., Zhang F.-S., Chen G.-M. Research and application of a Knelson concentrator: A review. *Miner. Eng.* 2020. No. 152. Art. 106339. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106339.
- Chen Q., Yang H.-Y., Tong L.-L. Processing a gold ore from Hainan Province using knelson gravity concentration-flotation. *Dongbei Daxue Xuebao (J. North-Eastern Univ.)*. 2020. No. 41. P. 413–417. DOI: 10.12068/j.issn. 1005-3026.2020.03.020.
- Kurkov A.V., Solozhenkin P.M., Shcherbakova S.N. Integrated processing of the gold-antimony ores of kyuchus deposit (Sakha Republic (Yakutia, Russia)). *Tsvetnye Metally*. 2013. No. 4. P. 18–22.
- Gul A., Kangal O., Sirkeci A.A., Onal G. Beneficiation of the gold bearing ore by gravity and flotation. Int. J. Miner. Metall. Mater. 2012. No. 19. P. 106–110. DOI: 10.1007/ s12613-012-0523-4.
- Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Dressability study for polymetallic ore deposits of the Zabaikalye territory. *Obogashchenie Rud.* 2019. No. 3. P. 3–9. DOI: 10.17580/or.2019.03.01.
- Laplante A.R., Spiller D.E. Bench-scale and pilot plant test work for gravity concentration circuit design. Proc. Miner. Process. Plant Design. Practice and Control. 2002. No. 3. P. 160–175.
- Dominy S.C., Murphy B., Gray A.H. Characterisation of gravity amenable gold ores — Sample representivity and determination methods. In: GeoMet 2011: 1-st AusIMM Intern. Geometallurgy Conf. (Brisbane, QLD, Australia, 5 Sept. 2011). P. 281–292.
- Dominy S.C. Effects of sample mass on gravity recoverable gold test results in low-grade ores. *Trans. Inst. Min. Metall.* B: Appl. Earth Sci. 2014. No. 123 (4). P. 234–242. DOI: 10.1179/1743275814Y.0000000061.

УДК: 669.243.32 + 669.333.43

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-16-27

ПРИМЕНЕНИЕ ОБОЛОЧКОВЫХ ФУРМ НА ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ КОНВЕРТЕРАХ ПИРСА–СМИТА НАДЕЖДИНСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА

© 2021 г. Д.В. Румянцев, Л.В. Крупнов, Р.В. Старых, Р.А. Марчук, В.Б. Фомичев

ООО «Институт «Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия

Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

Норильский государственный индустриальный институт, г. Норильск, Россия

Статья поступила в редакцию 08.05.20 г., доработана 01.08.20 г., подписана в печать 05.08.20 г.

Аннотация: Изменение конфигурации производства в Заполярном филиале (3Ф) ГМК «Норильский никель» после 2015 г. ставит новые задачи перед традиционными пирометаллургическими процессами – плавкой и конвертированием. Проектной схемой Надеждинского металлургического завода им. Б.И. Колесникова (НМЗ) было «перекрестное» конвертирование, когда один конвертер сначала обрабатывал медный штейн с получением черновой меди, а потом, минуя стадию вывалки сухого свернутого шлака, переходил на переработку никелевых штейнов с получением медно-никелевого файнштейна. Такая схема работы позволяла оптимизировать тепловой баланс конвертера, снизить образование тугоплавких оборотов и существенно продлить кампанию конвертера. Закрытие Никелевого завода ЗФ повлекло ликвидацию медного производства на НМЗ с переводом конвертеров на классическую схему никелевого конвертирования. Это обусловило необходимость решения вопросов продления кампании конвертеров при сохранении возможности переработки значительного количества никелевого шлака второго периода конвертирования, поступающего с Медного завода ЗФ в твердом виде. С этой целью проведен ряд лабораторных исследований по разработке технологии и конструкторской документации для систем подачи обогащенного кислородом дутья (до 45 %) в горизонтальные конвертеры с применением оболочковых фурм. Кроме того, проанализированы литературные данные по данной тематике, а также работа металлургических предприятий в этом направлении. Выполнены технологические расчеты. В работе совместно участвовали специалисты ЗФ и лаборатории пирометаллургии института «Гипроникель». Установлено, что использование оболочковых фурм с уменьшенным диаметром фурмы для подачи кислородно-воздушной смеси (КВС) приводит к снижению объема подаваемого в конвертер дутья и объема отходящих газов. При сокращении объема отходящих газов уменьшаются тепловая нагрузка на горловину конвертера, на газоходный тракт и общий пылевынос из конвертера. С применением обогащенного кислородом дутья следует ожидать более высокой скорости разогрева расплава. Для компенсации избыточного тепла необходимо своевременно загружать холодные обороты и флюс. В случае аварийных ситуаций (отсутствие холодных оборотов) следует снижать содержание кислорода в дутье вплоть до перехода на чисто воздушное дутье. Комплекс таких мер позволит поддерживать температуру отходящих газов конвертера с оболочковыми фурмами на существующем уровне. Таким образом, при постоянном контроле и оперативном управлении температура и объем отходящих газов на входе в систему охлаждения и газоочистки не будут превышать существующих предельных значений. Внедрение оболочковых фурм с уменьшенным диаметром фурмы для подачи КВС не требует модернизации существующей системы охлаждения и очистки газов. Более того, переход на данные фурмы позволит снизить газовую нагрузку на газоходный тракт и тепловую нагрузку на водоохлаждаемый напыльник, уменьшить пылевынос и безвозвратные потери пыли после системы газоочистки.

Ключевые слова: пирометаллургическое производство, конвертер горизонтальный Пирса–Смита (КГ-80), фурма в защитной оболочке, кислородно-воздушная смесь, процесс конвертирования медно-никелевого штейна, обеднительная электропечь, печь взвешенной плавки.

Румянцев Д.В. – гл. специалист ООО «Институт «Гипроникель» (195220, г. Санкт-Петербург, Гражданский пр., 11). E-mail: RumyantsevDV@nornik.ru.

Крупнов Л.В. – канд. техн. наук, зам. начальника научно-технического управления, гл. металлург 3Φ ΠΑΟ «ГМК «Норильский никель» (663300, Красноярский кр., г. Норильск, пл. Гвардейская, 2). E-mail: krupnovlv@nornik.ru.

Старых Р.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник ООО «Институт «Гипроникель». E-mail: Kafedra-cm@yandex.ru.

Марчук Р.А. – гл. специалист Центра инженерного сопровождения производства ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель». E-mail: Marchuk RA@nornik.ru.

Фомичев В.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов Норильского государственного индустриального института (663310, Красноярский кр., г. Норильск, ул. 50 лет Октября, 7). E-mail: nii@noruz.ru.

Для цитирования: Румянцев Д.В., Крупнов Л.В., Старых Р.В., Марчук Р.А., Фомичев В.Б. Применение оболочковых фурм на горизонтальных конвертерах Пирса–Смита Надеждинского металлургического завода. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 1. С. 16–27. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-16-27.

Using shell-type tuyeres at Pierce–Smith horizontal converters of the Nadezhda Metallurgical Plant

D.V. Rumyantsev, L.V. Krupnov, R.V. Starykh, R.A. Marchuk, V.B. Fomichev

Gipronickel Institute LLC, St. Petersburg, Russia

PJSC «MMC «Norilsk Nickel» Polar Branch, Norilsk, Russia

Norilsk State Industrial Institute, Norilsk, Russia

Received 08.05.2020, revised 01.08.2020, accepted for publication 05.08.2020

Abstract: Since 2015 the processing capacity reconfiguration at the Polar Branch of MMC Norilsk Nickel (hereinafter PB) sets new goals for conventional pyrometallurgical processes of smelting and converting. The design flowsheet of Kolesnikov Nadezhda Metallurgical Abstract: Plant (hereinafter NMP) provided for «cross-converting» when copper matte was first processed in one converter to produce blister copper followed by nickel matte processing to yield copper-nickel converter matte bypassing the discharge of dry coagulated slag. This flowsheet allowed for converter heat balance optimization, decreasing the formation of refractory reverts and significant extension of the converter campaign. PB Nickel Plant shutdown resulted in copper processing elimination at NMP and switching the converters to the conventional nickel converting flowsheet. In turn, it gave rise to the need for solutions to extend converter campaign while maintaining the possibility to process large amounts of nickel slag from the second converting stage at the PB Copper Plant. For this purpose the series of lab experiments were carried out to develop the technology and design documentation for the system to supply oxygen-enriched air (up to 45 %) to horizontal converters using shell-type tuyeres. In addition, literature data were analyzed on this topic along with the experience of smelters in this area. Process design calculations were done. The efforts were taken in cooperation with the PB engineering personnel and Laboratory of Pyrometallurgy of LLC «Gipronickel Institute». The use of reduced diameter shell-type tuveres to inject the oxygen-air mixture was found to decrease the converter blowing and off-gas volumes. The decline in off-gas quantity leads to reduced heat load on the converter mouth and flue duct system, as well as to lowered converter dust entrainment. The use of oxygen-enriched blowing implies the higher smelt heating rate. Excess heat compensation requires timely charging of cold reverts and flux. In emergencies (if cold reverts are not available) the oxygen content of the blowing has to be reduced until switching over to air blowing. The series of the above efforts will offer a possibility to use the shell-type tuyeres keeping the converter off-gas temperature at the current level. Thus continuous monitoring and efficient control will ensure the off-gas temperature and volume at the inlets of gas cooling and cleaning systems not exceeding the limiting values. The introduction of the reduced diameter shell-type tuyeres for air-oxygen mixture injection does not require any upgrade of the existing gas cooling and cleaning systems. Moreover, switching to these tuyeres will reduce gas load on the flue duct system and heat load on the water-cooled dust cap, lower dust entrainment and non-recoverable dust losses after the gas cleaning system.

Keywords: pyrometallurgical process, KG-80 horizontal converter, Pierce–Smith converter, shell-type tuyere, oxygen-air mixture, coppernickel matte converting process, slag-cleaning furnace, flash-smelting furnace.

Rumyantsev D.V. – senior specialist, Gipronickel Institute LLC (195220, Russia, St. Petersburg, Grazhdanskii av., 11). E-mail: RumyantsevDV@nornik.ru.

Krupnov L.V. – Cand. Sci. (Eng.), deputy head of the Science and Technology Department, chief metallurgist of the PJSC «MMC «Norilsk Nickel» Polar Branch (663300, Russia, Krasnoyarsk region, Norilsk, Gvardeiskaya sq., 2). E-mail: krupnovlv@nornik.ru.

Starykh R.V. - Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of the Gipronickel Institute LLC. E-mail: Kafedra-cm@yandex.ru.

Marchuk R.A. – senior specialist, Production Engineering Support Center, PJSC «MMC «Norilsk Nickel» Polar Branch. E-mail: Marchuk RA@nornik.ru.

Fomichev V.B. – Cand. Sci. (Eng.), assistant prof., Department of non-ferrous metallurgy, Norilsk State Industrial Institute (663310, Russia, Krasnoyarsk region, Norilsk, 50 Let Oktyabrya str., 7). E-mail: nii@noruz.ru.

For citation: Rumyantsev D.V., Krupnov L.V., Starykh R.V., Marchuk R.A., Fomichev V.B. Using shell-type tuyeres at Pierce–Smith horizontal converters of the Nadezhda Metallurgical Plant. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 1. P. 16–27 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-16-27.

Предпосылки

Конвертирование никелевых штейнов с получением файнштейна — достаточно давно и широко применяемый процесс [1—3]. Он используется для переработки штейнов, получаемых как из окисленных никелевых, так и из сульфидных руд. Хотя с середины прошлого века непрерывно ведутся поисковые работы по реализации процесса непрерывного конвертирования в стационарном агрегате [4—6] и уже существуют освоенные проекты, горизонтальный конвертер типа Пирса— Смита за счет своей простоты и экономической эффективности остается основным агрегатом в производстве никеля. Работы по изучению и совершенствованию процесса конвертирования в горизонтальном конвертере продолжаются и в настоящее время [7—10].

Вместе с тем при всей простоте и хорошей изученности процесса он обладает родовым недостатком — непродолжительной кампанией конвертера, связанной с быстрым износом футеровки в его фурменной зоне. Износ обусловлен высокими температурами и химическим взаимодействием продуктов конвертирования с огнеупорной футеровкой конвертера. Характерный период кампании никелевого конвертера на воздушном дутье составляет от 12 до 20 сут. Современные тенденции, обусловленные наращиванием единичной мощности плавильных агрегатов (в случае Надеждинского металлургического завода им. Б.И. Колесникова (НМЗ) это печи взвешенной плавки (ПВП)), требуют дальнейшей интенсификации процесса конвертирования, дабы не увеличивать общий парк конвертеров. Единственным направлением возможной интенсификации является применение обогащенного кислородом дутья (кислородно-воздушной смеси — КВС), что делает проблему разгара футеровки еще более острой [11].

В металлургии никеля первые испытания фурм в защитной оболочке (ФЗО) были осуществлены в Канаде на заводе «Falconbridge» еще в 1999 г. В ходе испытаний содержание кислорода в дутье при переработке медно-никелевых штейнов было доведено до 30 % [12—14].

Таким образом, поиск возможных решений использования ФЗО при никелевом конвертировании продолжается и в настоящее время [12, 15—17].

Состояние вопроса

Основным исходным сырьем никелевого конвертирования НМЗ являются расплавленные штейны ПВП и ОЭП. В качестве оборотных материалов в конвертеры никелевого производства загружаются: дробленые бедные обороты из цеха подготовки сырья и шихты, обороты с пола, никелевый шлак МЗ и вскрышные породы Кайерканского угольного разреза (SiO₂-содержащий флюс). Загрузку расплавленного штейна в конвертер осуществляют путем заливки через горловину. Холодные оборотные материалы и SiO₂-содержащий флюс загружаются через горловину на поверхность расплава или через бункера в конвертер под дутьем.

Основной целью никелевого конвертирования штейнов ПВП и штейнов обеднительных печей (ОЭП) на НМЗ является получение файнштейна, коллектирующего никель, медь, кобальт и драгоценные металлы штейнов. Конвертирование штейнов ведется продувкой расплавленного штейна сжатым технологическим воздухом (с возможностью обогащения кислородом до 27 %), офлюсованием и удалением образующихся при этом оксидов железа в виде шлака, который является оборотным материалом и направляется в расплавленном виде в электропечи обеднения.

Основными продуктами никелевого конвертирования являются: файнштейн, никелевый шлак и SO₂-содержащие конвертерные газы, уносящие из конвертера значительное количество тепла и пыли. Конвертерная пыль, будучи оборотным продуктом, улавливается в газоходной системе и подается на переработку в ПВП.

Процесс конвертирования медно-никелевых штейнов ведется в две стадии, или два периода: первый — набор штейна и производство богатой массы в количестве полноценной плавки (70—90 т по файнштейну), второй — «варка» файнштейна [1, 2].

Обоснование предлагаемого технического решения

Недостатком горизонтальных конвертеров Пирса—Смита является невозможность высокой степени обогащения дутья кислородом без разработки фурм для подачи дутья специальной конструкции, предотвращающей повышенный износ (прогар) фурм и разрушение фурменного пояса (огнеупорного кирпича) при использовании обогащенного кислородом дутья. Наибольшая степень обогащения дутья кислородом без применения фурм специальной конструкции составляет 25—27 % [18, 19].

Практика периодического обогащения дутья кислородом успешно использовалась на конвертерах НМЗ в 2012—2016 гг. Система подачи кислорода в дутье рассчитана на 4500—5000 н.м³/ч, что может позволить увеличить обогащение дутья кислородом до 27 % и существенно сократить время плавки, а следовательно, повысить производительность конвертера. Однако, как показывает мировая практика конвертирования, улучшение обогащения дутья кислородом, без дополнительного охлаждения фурменного пояса, приводит к сокращению межремонтной кампании конвертера [18].

Перспективным направлением развития конвертерного передела является оборудование конвертеров фурмами с защитными оболочками [20, 21]. Установка ФЗО обеспечит повышение производительности передела при продлении кампании конвертеров. Практика конвертирования никелевых и медных штейнов показывает, что применение фурм с защитной оболочкой без снижения кампании конвертера позволяет увеличить обогащение дутья кислородом до 40 %, получить высокосернистые газы, пригодные для утилизации с получением серной кислоты и/или элементарной серы, перерабатывать сырье низкого качества, сократить периоды набора штейна и варки «файнштейна», повысить производительность конвертерного предела [18, 19].

Следует учитывать, что процессы, происходящие в ванне конвертера, носят сложный многофазный характер. Использование оболочковых фурм с обогащенным по кислороду дутьем изменяет газодинамический режим работы ванны конвертера, и, соответственно, необходим расчет влияния данных фурм на режим работы конвертера [15, 22].

Для нормальной работы фурм в режиме самоочищения были рассчитаны такие значения начального давления дутья (P_0), которые, с учетом гидростатического давления на срезе сопла (P_H) и внешнего давления (P_{BH}), обеспечивают близкие к критическим значения скорости истечения газа. Эти условия способствуют самоочищению фурм от настыли в процессе продувки.

Расчет давления подачи газа необходим для определения дальнобойности струи с целью предотвращения прогорания дальней стенки конвертера. При струйном режиме истечения существует горизонтальный участок струи, где не происходит ее разрушение. Данный участок очень важен для нормальной работы конвертера, так как позволяет сместить зону протекания экзотермических реакций от стенки в глубь ванны.

Рассмотрим дальнобойность струи при докритическом режиме истечения газа, когда скорость газа меньше скорости звука (дозвуковой режим). В этом случае давление на срезе сопла составляет $P_{\rm H} = \rho_{\rm *}gH_{\rm *} + P_{\rm aтM}$, где $\rho_{\rm *}$ — плотность жидкости (расплава), кг/м³; $H_{\rm *}$ — высота жидкости (расплава) над фурмой, м.

Скорость истечения (V) в докритическом (дозвуковом) режиме определяется соотношением давления подачи (P_0) и гидростатического давления на срезе сопла ($P_{\rm H}$):

$$V = 1,2 U^{0,7} \sqrt[4]{\frac{2k}{k-1}} \frac{P_0}{\rho_{\rm r}} \left(1 - \frac{P_{\rm H}^{\frac{2(k-1)}{d_{\rm BH}}}}{P_0} \right),$$

где k — показатель адиабаты для газа; ρ_{Γ} — плотность газа, кг/м³; U — скорость газа на входе в сопло (фурму) без учета противодавления, рассчитываемая как отношение объема газа (н.м³/с) к площади фурмы (м²), м/с; $d_{\rm BH}$ — внутренний диаметр сопла (фурмы), м; P_0 — начальное давление дутья, Па; $P_{\rm H}$ — давление на срезе сопла, Па.

Функциональная зависимость дальнобойности боковой струи от основных технологических параметров может быть выражена через критериальную зависимость от числа Архимеда. Большинство расчетных значений дальнобойности струи (L_{max}) лежит в достаточно узкой области, которая может быть аппроксимирована следующим выражением:

$$L_{\rm max} = 1,853 ({\rm Ar})^{0,4}$$

где Ar = $V^2 \rho_{\Gamma} / (gd_a \rho_{\pi})$ — критерий Архимеда; g — ускорение свободного падения (9,81 м/с²); ρ_{Γ} — плотность газа, кг/м³; ρ_{π} — плотность жидкости, кг/м³; d_a — выходной диаметр сопла, м; V — скорость истечения газа, м/с.

Таким образом был определен верхний предел давления газов для обеспечения, с одной стороны, смещения зоны разрушения струи в глубь конвертера, а с другой — минимизации контакта струи с противоположной стенкой конвертера.

Исходя из полученных данных по давлению газов и необходимого расхода кислорода для обеспечения нужной производительности были рассчитаны диаметры каналов для подачи защитного газа и кислородсодержащего дутья.

С учетом безопасности, существующих подключений и ресурсов на площадке HM3, в качестве агента оптимального защитной оболочки выбран азот.

На рис. 1 приведена схема оболочковой фурмы типа «труба в трубе», адаптированной к возможной установке на существующие конвертеры HM3.

Для минимизации конструкционных изменений фурмколлектора и фурменной кладки наружный диаметр оболочковой фурмы (60,3 мм) останется неизменным, что позволит использовать существующий фурменный кирпич марки ХПТ-50 и не потребует изменения проекта футеровки конвертера.

Количество и расположение фурм также не изменятся. Канал для подачи КВС монтируется внутри существующей фурмы, для чего в фурменную



Рис. 1. Схема оболочковой фурмы (фурмы «труба в трубе»)
 I – внутренний канал для подачи газов дутья *I* (в том числе и обогащенного кислородом дутья)
 2 – кольцевой канал *II* для подачи защитного агента (азота)

Fig. 1. Shell-type tuyere diagram (double-tube tuyere)

1 – inner channel for supplying blowing gases I (including oxygen-enriched blowing)

2 – annular channel II for supplying protective agent (nitrogen)

трубку вставляется отдельная трубка меньшего диаметра. Внутренний диаметр фурменной трубки для подачи азота составляет 51,3 мм, а толщина ее стенки — 4,5 мм.

Величина зазора между фурменной трубкой и наружной трубкой для подачи азота равна $\Delta = 1$ мм. Уменьшение зазора (<0,5 мм) приведет к значительным сложностям с центрированием труб и точной выдержкой заданных значений, а увеличение (>1,5 мм) — вызовет значительное турбулентное перемешивание двух газов и сведет к нулю эффект от фурмы с защитной оболочкой. Внутренний диаметр трубки для подачи КВС составит 40,3 мм. Подача дутья будет осуществляться по двум каналам: по внутреннему — КВС, содержащая до 50 % кислорода; по наружному — азот. Давление KBC — до 200 кПа, азота — до 300 кПа.

Уменьшение диаметра фурмы для подачи КВС (воздушного дутья) приведет к снижению часового объема подаваемого в конвертер дутья и к большему времени одной плавки. Однако за счет обогащения дутья кислородом (повышения часового расхода кислорода) продолжительность одной плавки практически не изменится.

Расчет расхода дутья (КВС) через оболочковые фурмы с уменьшенным диаметром подачи КВС

На существующих фурмах расход дутья составляет в среднем 50 тыс. н.м³/ч при внутреннем диаметре фурмы для подачи дутья 51,3 мм. Уменьшение последнего до 40,3 мм, т.е. снижение площади сечения фурмы на 61,7 %, приведет к пропорциональному уменьшению расхода дутья (KBC) до 30,85 тыс. н.м³/ч.

Наиболее важной характеристикой работы конвертера является пропускная способность фурм, или удельная дутьевая нагрузка, которая, по данным производственной практики, должна на-ходиться в пределах 0,6—1,0 м³/(см²·мин) [5].

При работе HM3 на существующих 48 фурмах с расходом дутья 50 тыс. н.м³/ч и внутренним диаметром фурмы 51,3 мм удельная дутьевая нагрузка составляет 0,84 м³/(см²·мин). В случае уменьшения внутреннего диаметра фурмы для подачи КВС до 40,3 мм получаем, что при расходе дутья (КВС) 30850 н.м³/ч удельная дутьевая нагрузка составит те же самые 0,84 м³/(см²·мин), т.е. не изменится. С увеличением удельной дутьевой нагрузки до 0,9 м³/(см²·мин) (такая возможность существует) расход дутья (КВС) через центральный канал составит порядка 33050 н.м³/ч.

Для последующих оценок примем удельную дутьевую нагрузку на новые фурмы с внутренним диаметром 40,3 мм равной 0,844 м³/(см²·мин) и расход КВС в 31000 н.м³/ч.

Как показано в [20], скорость истечения азота (экранирующего газа) должна быть в рабочем режиме порядка 250 м/с. Толщина зазора для подачи азота составляет 1 мм. Для обеспечения заданной рабочей скорости необходимо подать азота на одну фурму 142 н.м³/ч, т.е. на все фурмы — 6816 н.м³/ч.

Таким образом, суммарное количество подаваемого в конвертер дутья составит 37816 н.м³/ч.

Следует отметить, что использование оболочковых фурм с высоким давлением подачи газа обеспечивает высокую степень свободного сечения (степень чистоты) фурм m (рис. 2):

$$m = d_0^2/d_{\rm BH}^2$$

где d_0 — диаметр выходного конца фурменной трубки, мм; $d_{\rm BH}$ — внутренний диаметр фурменной трубки, мм.

Видно (см. рис. 2), что при давлении выше 1,9 кгс/см² степень свободного сечения (степень



Рис. 2. Зависимость степени свободного сечения (степени чистоты) фурм от давления дутья
Fig. 2. Dependence of tuyere clear opening degree (purity degree) on blowing pressure

чистоты) фурмы составляет не менее 0,8. При рабочем давлении азота 2,5 кгс/см² степень чистоты канала для подачи защитного газа будет близка к 1. Таким образом, приведенный на рис. 2 график свидетельствует об экспоненциальной зависимости степени свободного сечения фурмы от давления подаваемой на фурму КВС.

Учитывая, что при использовании фурм с защитной оболочкой нет прифурменного контакта КВС с расплавом (зона протекания реакций вынесена в глубь конвертера), вероятность настылеобразования на канале КВС чрезвычайно низка. Уменьшение общего объема подаваемого газа при одновременном увеличении обогащения дутья приводит к снижению и тепловой нагрузки на горловину конвертера, и пылевыноса из конвертера за счет сокращения объема отходящих газов.

При переходе на обогащенное кислородом дутье необходимо, для обеспечения нормальной работы конвертера (без выбрасывания расплава), оценить высоту подъема уровня ванны при ее продувке газом, т.е. «вспенивание».

Подъем уровня ванны при продувке слабоассимилируемых жидкостью газов достигает

$$H_{\rm x} = (0,5 \div 1,5) H_{\rm x0},$$

где $H_{\mathbf{x}0}$ — уровень спокойной (неработающей) ванны, м.

В этом случае газонасыщение обусловлено дутьевыми потоками (струями, кавернами, пузырями).

При наличии процессов вторичного газообразования источник газонасыщения — образующийся в процессах хемосорбции новый газ. При этом уровень подъема ванны ниже и не превышает $H_{\rm w} = (1,1\div1,3)H_{\rm w0}$.

Для оценки высоты пенного слоя ($H_{\rm fl}$) в конвертерной ванне предлагается использовать следующее выражение

$$H_{\pi}/H_{\pi 0} = 1.2U^{0.7} \sqrt[4]{\rho_{\Gamma}/\sigma},$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, н/м; ρ_{r} — плотность газа, кг/м³.

Расчет по данной формуле показал, что при продувке обогащенным кислородом дутьем высота пенного слоя не превышает 0,3 м, а максимальная высота подъема уровня ванны составляет $2H_{\text{ж0}}$, что соответствует существующей практике работы конвертера.

Исходные данные для расчета материальных и тепловых балансов работы горизонтального конвертера с оболочковыми фурмами

Расчет производительности горизонтального конвертера реализован исходя из фиксированной массы заливаемых штейнов (ПВП и ОЭП).

Все расчеты проводились при одинаковых температурах и составах продуктов и исходных веществ, а также неизменных геометрических параметрах конвертера.

Количество полученного файнштейна и конвертерного шлака рассчитывается на основе заданного количества штейнов ПВП и ОЭП и зависит от величины перерабатываемых оборотов. С ростом обогащения дутья повышается как переработка дополнительных оборотов, так и выход файнштейна и конвертерного шлака. Также с увеличением количества перерабатываемых оборотов меняется содержание никеля и меди в получаемом файнштейне из-за разного соотношения Ni/Cu в оборотах и штейнах.

Состав получаемого файнштейна, мас.%: Fe — 2,4; S — 22,4. Доля остальных компонентов определяется составом и количеством исходных штейнов и оборотов.

Как показано в [11, 21], содержание цветных металлов в конвертерном шлаке при соблюдении температурного режима конвертирования практически не зависит от доли кислорода в дутье, поэтому состав конвертерного шлака принят одинаковым для всех режимов конвертирования. Продукты конвертерного передела имели следующие температуры, °C:

Штейн ПВП	. 1180
Штейн ОЭП	. 1160
Конвертерный шлак	1240
Файнштейн	. 1140
Отходящие газы конвертера	. 1160
Обороты	10

Расчеты были проведены для следующих содержаний кислорода в дутье, подаваемом по центральному каналу, об.%: 21 (воздух), 27, 35, 50.

Расходы газов на конвертер при изменении обогащения дутья кислородом приведены в табл. 1.

Избыток тепла при различных режимах конвертирования компенсировался подачей дополнительных оборотов, химический состав которых указан ниже, мас.%:

Ni 10,0	S4,8
Cu5,6	SiO ₂ 1,0
Co0,5	Прочие21,1
Fe43,0	

Следует отметить, что состав оборотов не постоянен и не может быть зафиксирован на практике. Для выполнения расчетов состав используемых оборотов выбран неизменным.

Для предложенной конструкции фурм были проведены расчеты количества перерабатываемых оборотов при различном обогащении дутья. При этом принято, что в среднем на 1 плавку в конвертере поступает 1 ковш штейна ОЭП (26 т) и ~3 ковша штейна ПВП. Избыток тепла компенсируется подачей холодных оборотов. В табл. 2 приведены результаты расчетов работы конвертера с оболочковыми фурмами при различном обогащении дутья.

Таблица 1. **Расход газов на конвертер при различном обогащении KBC** Table 1. Gas flow rate to the converter at different degrees of oxygen-air mixture enrichment

$Q_{ m N_2}$, н.м ³ /ч	$Q_{_{\rm B3}},{ m H.m}^3/{ m Y}$	<i>Q</i> _{O2} , н.м ³ /ч	С _{ц.к} , об.%	С _{общ} , об.%
142 (6816)	646 (31000)	0 (0)	21	17,2
142 (6816)	594(28510)	52 (2490)	27	22,1
142 (6816)	524 (25150)	122 (5850)	35	28,7
142 (6816)	393 (18860)	253 (12140)	50	41,0

Примечание. Q_{N_2} , Q_{B3} , Q_{O_2} – расходы соответственно азота, воздуха и кислорода на одну фурму (на весь конвертер); $C_{u,\kappa}$, $C_{oбщ}$ – содержание кислорода в дутье в центральном канале и общее содержание кислорода дутья соответственно.

			Количество на	1 плавку, т	
С _{ц.к} , об.%	Штейн ПВП	Штейн ОЭП	Обороты бедные	Обороты с пола	Дополнительные обороты за счет избытка тепла
	Обычные фурмы (базовый период)				
21	79,8	26,0	3,9	8,6	8,0
	Оболочковые фурмы				
21	79,8	26,0	0,5	0,2	0,0
27	79,8	26,0	3,9	8,6	10,5
35	79,8	26,0	3,9	8,6	38,0
50	79,8	26,0	3,9	8,6	70,5

Таблица 2. Количество перерабатываемых оборотов в зависимости от обогащения дутья

Table 2. Number of converted reverts depending on blowing enrichment degree

Как видно из данных табл. 2, возможный объем переработки оборотов с ростом обогащения дутья кислородом существенно повышается.

Основные параметры работы горизонтального конвертера с использованием оболочковых фурм

Обогащение дутья кислородом приводит к увеличению тепловых нагрузок на фурменный пояс. Поэтому необходимо оценить скорость нагрева газа-охладителя.

Для струйного режима истечения в предположении, что нет химического взаимодействия, разность температуры азота на входе в расплав и в конце горизонтального участка струи можно оценить по следующей формуле:

$$\Delta T_{\rm L} = \Delta T_0 e^{-\frac{\alpha_{\rm o6}}{Gc_p}},$$

где $\Delta T_{\rm L} = |T_{\rm rL} - T_{\rm w}|$ — разность между температурой газа на конце прямолинейного участка внедрения струи в расплав и температурой жидкости, град; $\Delta T_0 = T_{\rm r0} - T_{\rm w}$ — разность между начальной температурой газа на выходе из фурмы и температурой жидкости, град; $\alpha_{\rm o6}$ — объемный коэффициент теплоотдачи, ккал/с/град; c_p — удельная теплоемкость газа, ккал/(кг·град); G — массовый расход газа через фурму, кг/с.

Таким образом, оценив величину $\exp[-\alpha_{o6}/(Gc_p)]$, можно получить температуру газа в конце линейного (горизонтального) участка внедрения струи в расплав. В расчетах скорость истечения принята равной 150 м/с (минимальная скорость) и 250 м/с (рабочая скорость). При таких условиях при V =

= 150 м/с получили exp $[-\alpha_{06}/(Gc_p)]$ = 0,999912, а при V = 250 м/с — exp $[-\alpha_{06}/(Gc_p)]$ = 0,999928.

Таким образом, при данных скоростях истечения $\Delta T_{\rm L} = \Delta T_0$, т.е. нет разницы между температурами газа на входе в расплав и в конце линейного участка струи при отсутствии химического взаимодействия. Следует учитывать, что межфазная поверхность на прямолинейном участке струи чрезвычайно мала, а потому суммарная теплоотдача в этой зоне ничтожна. При этом даже при очень высоких коэффициентах теплоотдачи (порядка 100 ккал/(м²·ч)) полученное равенство остается справедливым.

Таким образом, можно сделать вывод, что на начальном участке струи, определяющемся минимальной дальнобойностью, температура газа на входе в расплав равна температуре газа на конце линейного участка при отсутствии межфазного взаимодействия.

Учитывая, что в качестве газа-охладителя используется инертный газ азот и межфазное взаимодействие отсутствует, можно считать, что нагрева газа на начальном участке не происходит или он незначителен — это, в свою очередь, обуславливает снижение температуры фурменного пояса и продлевает срок его службы [15, 17].

Уменьшение диаметра фурмы для подачи КВС приводит к снижению объема подаваемого дутья в конвертер, что при прочих равных условиях увеличивает продолжительность конвертирования. Однако повышение обогащения дутья уменьшает продолжительность плавки, увеличивает переработку холодных оборотов, снижает количество отходящих газов. Таким образом, при обогащении дутья кислородом до 35—50 об.% количество перерабатываемых оборотов может быть существенно повышено без изменения продолжительности операции конвертирования. При этом возрастает максимальный размер кусков оборотов, надежно усваиваемых расплавом за время плавки: за счет смещения горячей зоны в глубь конвертера усвоение твердых происходит интенсивнее за счет интенсификации процессов массо- и теплообмена в центральной зоне конвертера.

Увеличение обогащения дутья приводит к росту содержания SO_2 в отходящих газах. За счет того, что часть серы при увеличении доли переработки твердых (в окисленной и/или металлизированной форме) оборотов идет на сульфидирование металлов, возможно некоторое сокращение выбросов SO_2 .

Оценим количество необходимых конвертеров для текущей производительности НМЗ. При фонде рабочего времени 330 дней в году и общем годовом количестве получаемого штейна 371423 т/год среднее количество плавок в сутки составит 14.

Продолжительность одной плавки характеризуется следующими факторами:

 временем нахождения под дутьем — при прочих равных условиях оно определяется степенью обогащения дутья кислородом (чем данный показатель выше, тем меньше это время);

 простоями для проведения операций по заливке новых порций штейна, сливу конвертерного шлака, загрузке холодных оборотов, сливу готового файнштейна;

 необходимостью подготовки конвертера к новой плавке, включающей отчистку горловины, промывку шлака, заливку новых порций штейна и т.д.

В зависимости от степени обогащения дутья кислородом продолжительность одной плавки, с учетом коэффициента использования конвертера под дутьем, устанавливается из материального баланса плавки. К оцененному времени плавки добавляются 2 ч на подготовительные операции (разделку горловины, зарядку штейна, проверку оборудования и т.д.). Исходя из полученной продолжительности одной плавки определяются количество плавок на одном конвертере и общее число конвертеров в работе.

Из расчетов следует, что при использовании оболочковых фурм с меньшим диаметром для подачи КВС не происходит увеличения количества конвертеров в работе из-за снижения удельной дутьевой нагрузки и, как следствие, затягивания процесса конвертирования. Однако оболочковые фурмы позволяют существенно нарастить объем перерабатываемых оборотов при том же количестве штейна и неизменной продолжительности плавки.

Рекомендации по оборудованию

Важным требованием возможной модернизации конвертеров является минимальный уровень корректив конструкции эксплуатируемых конвертеров.

На рис. 3 приведен внешний вид существующего фурмоколлектора и проектируемого коллектора для подачи азота. Последний предлагается расположить под существующим коллектором, а подачу азота в фурмы обеспечить гибкими шлангами, рассчитанными на давление до 300 кПа.

В существующем фурмоколлекторе переделывается соединительный стакан таким образом, чтобы в него входила фурма специальной конструкции. Наружный диаметр фурмы остается



Рис. 3. Схема возможной установки

оболочковой фурмы и фурмоколлектора для подачи азота *I* – кожух конвертера; *2* – футеровка; *3* – фурменная трубка; *4* – фурмоколлектор для подачи КВС; *5* – фурменная коробка с шариковым клапаном; *6* – соединительная металлическая труба; *7* – сливной патрубок с пробкой; *8* – фурмоколлектор для азота;

9 – соединительный стакан

Fig. 3. Possible installation diagram for the shell-type tuyere and tuyere header for nitrogen supply

I - converter enclosure; 2 - lining; 3 - tuyere tube; 4 - tuyere header for oxygen-air mixture supply; 5 - tuyere box with ball valve;
6 - metal connecting tube; 7 - drain connector with plug;
8 - tuyere header for nitrogen; 9 - connecting nozzle



Рис. 4. Эскизная прорисовка узла «фурма в фурме» 1 – корпус конвертера; 2 – футеровка; 3 – канал подачи КВС; 4 – канал подачи азота; 5 – ввод азота от фурмоколлектора; 6 – наплавки для центровки фурм

Fig. 4. «Tuyere-in-tuyere» assembly sketch

1 - converter body; 2 - lining; 3 - oxygen-air mixture supply channel;

4- nitrogen supply channel; 5- nitrogen feed from tuyere header;

 $\boldsymbol{6}$ – weld beads for tuyere centering

неизменным, внутрь существующей фурменной трубки вставляется новая фурменная трубка с толщиной стенок 4,5 мм и внутренним диаметром канала для подачи КВС 40,3 мм. Места стыковки фурм и соединительной муфты провариваются, чтобы предотвратить смешивание азота с КВС. На наружной фурме монтируется отвод для подачи азота и монтажа с азотным фурмоколлектором.

Полученная конструкция закладывается в существующие посадочные места без расширения канала в огнеупорном кирпиче.



Рис. 5. Вид конвертера завода «Thai Copper» компании «Thai Copper Industry» в Тайланде, оснащенного оболочковыми фурмами

Fig. 5. View of Thai Copper plant converter by Thai Copper Industry in Thailand equipped with shell-type tuyeres

На рис. 4 приведен эскиз конструкции «фурма в фурме».

Использование предлагаемого технического решения позволяет минимизировать изменения, вносимые в конструкцию фурмоколлектора.

Нижнее расположение азотного фурмоколлектора (под основным фурмоколлектором) обеспечивает его защиту от попадания настыли и брызг расплава.

Вышеописанный вариант монтажа оболочковой фурмы дает возможность максимально использовать существующие подключения и оборудования, минимизировать внешние вмешательства в конструкцию конвертера. Прекращение подачи



Рис. 6. Пример установки пирометра для постоянного измерения температуры расплава (факела дутья) на фурму *1* – фурменная отливка; *2* – фурменная трубка; *3* – шарик клапана; *4* – визирная трубка; *5* – крепежная гайка; *6* – стойка; *7* – гайка; *8* – стекло оптическое; *9* – рукоятки для центровки; *10* – пирометр

Fig. 6. Example of pyrometer installation for continuous temperature measurement of melt (blowing flame) to tuyere 1 – tuyere casting; 2 – tuyere tube; 3 – valve ball; 4 – sight tube; 5 – mounting nut; 6 – stand; 7 – nut; 8 – optical glass; 9 – centering handles; 10 – pyrometer

азота приведет к заливке оболочковых фурм, но не скажется на работоспособности центральных фурм, что позволит эксплуатировать конвертер с некоторой потерей производительности.

Похожее технологическое решение реализовано на заводе «Thai Copper» компании «Thai Copper Industry» в Тайланде. Завод модернизирован до производительности 165 тыс. т/год и запущен в эксплуатацию в 2006 г. [23]. Из трех заводских конвертеров, оснащенных оболочковыми фурмами, два находятся в работе, а третий — резервный или на ремонте. На каждом из них установлено 28 оболочковых фурм, которые имеют внутренний диаметр 5 см; общая скорость потока дутья составляет 25200—30000 н.м³/ч [7]. Общий вид конвертера приведен на рис. 5.

Стабильная работа оболочковых фурм обеспечивается при контроле температуры расплава (факела дутья), что позволяет своевременно снижать температуру ванны загрузкой холодных твердых оборотов.

Для постоянного контроля температуры расплава предлагается использовать стационарный пирометр, установленный на одной из фурм. Общий вид конструкции со стационарным пирометром приведен на рис. 6.

Заключение

Внедрение оболочковых фурм с подачей экранирующего газа (азота) позволит продлить срок службы фурменного пояса горизонтальных конвертеров за счет смещения горячей зоны в глубь ванны благодаря увеличению вылета струи КВС.

Кроме того, использование оболочковых фурм существенно повысит переработку холодных оборотов.

Данное мероприятие положительно скажется на технико-экономических показателях конвертерного передела в целом.

Литература/References

- Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1973. Vanyukov A.V., Zaitsev V.Ya. Theory of pyrometallurgical processes. Moscow: Metallurgiya, 1973 (In Russ.).
- Шалыгин Л.М. Конвертерный передел в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1965. Shalygin L.M. Converting process in metallurgy of nonferrous metal. Moscow: Metallurgiya, 1965 (In Russ.).

3. *Король Ю.А., Набойченко С.С.* Конвертирование никельсодержащих штейнов. Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2020.

Korol' Yu.A., Naboichenko S.S. Converting process of nickel-contained mattes. Ekaterinburg: Publ. AMB, 2020 (In Russ.).

- Гальнбек А.А. Непрерывное конвертирование штейнов. М.: Металлургия, 1993. Gal'nbek A.A. Continuous converting process of mattes. Moscow: Metallurgiya, 1993 (In Russ.).
- Mojano A., Cabaljero S., Front J. Analysis of pilot scale tests of continuous converting process in Codelco metallurgical company. In: Proc. 6-th Int. Conf. Copper-Cobre 2007 (Toronto, Canada, 25–30 Aug. 2007). P. 14–17.
- Sitcin V., Keke J., Shyfen E. Implementation the technology of flash converting process at plants of Jinguan Copper Corporation. In: Proc. XV Int. Flash Smelting Congr. (Finland, Helsinki, Sept. 2017). P. 13–18.
- Hills I.E., Warner A.E.M., Harris C.L. Review of high pressure tuyere injection. In: Symposium Cu-2007 (Montreal, Canada, 29 April – 2 May 2007). CIM (Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum), 2007. Vol. III. Book 1. P. 471–482.
- Король Ю.А., Набойченко С.С. Совершенствование способа обеднения методом перемешивания фаз. Цвет. металлы. 2018. No. 8. С. 37—44. Korol' Yu.A., Naboichenko S.S. Improvement of the depletion method by mixing phases. Tsvetnye Metally. 2018. No. 8. P. 37—44 (In Russ.).
- Chibwe D., Aldrich C., Akdogan G., Taskinen P. Modelling of mixing, mass transfer and phase distribution in a Peirce-Smith converter model. *Canad. Metall. Q. (Depart. Chem. Metall. Eng.*). 2013. Vol. 52 (2). P. 176–189.
- Chibwe D.K., Akdogan G., Eksteen J.J. Solid-liquid mass transfer in a Peirce-Smith converter: A physical modelling study. *Metall. Min. Ind.* 2011. Vol. 3. No. 5. P. 202–210.
- Баптизманский В.И. Теория кислородно-конвертерного процесса. М.: Металлургия, 1975.
 Baptizmanskii V.I. Theory of oxygen-converting process. Moscow: Metallurgiya, 1975 (In Russ.).
- Bustos A.A., Kapusta J.P. High oxygen shrouded injection in copper and nickel converters. In: *Proc. Brimacombe Memorial Symp.* (Vancouver, 1–4 Oct. 2000). Eds. G.A. Irons, A.W. Cramb. Montreal, QC: The Metallurgical Society of CIM, 2000. P. 107–124.
- Bustos A.A., Kapusta J.P., Macnamara B.R., Coffin M.R. High oxygen shrouded injection at falconbridge. In: Proc. Int. Conf. Copper 99—Cobre 99 (Warrendale, The Minerals, Metals and Materials Society of AIME, 10–13 Oct. 1999). Vol. VI: Smelting, technology development, pro-

cess modeling and fundamentals. Eds. C. Diaz, C. Landolt, T. Utigard. P. 93–107.

- Kapusta J.P., Stickling H., Tai W. High oxygen shrouded injection at falconbridge: five years of operation. In: *Converter and fire refining practices*. Eds. A. Ross, T. Warner, K. Scholey. Warrendale: The Minerals, Metals and Materials Society of AIME, 2005. P. 47–60.
- 15. Король Ю.А., Набойченко С.С. Расчет фурмы в защитной оболочке для конвертирования никелевых и медных штейнов, рекомендации по ее применению. Цвет. металлы. 2018. No. 5. С. 31—39. Korol' Yu.A., Naboichenko S.S. Calculation of protectedshield lances for converting process of nickel and copper mattes and recommendations for industrial application. Tsvetnye Metally. 2018. No. 5. P. 31—39 (In Russ.).
- Kapusta J.P., Lee R.G.H. The savard-lee shrouded injector: A review of its adoption and adaptation from ferrous to non-ferrous pyrometallurgy. In: *Proc. Copper-2013* (Santiago, Chile, 1–4 Oct. 2013). The Chilean Institute of Mining Engineers (IIMCH). P. 1115–1151.
- Король Ю.А., Набойченко С.С., Гуляев С.В. Использование природного газа в фурмах с защитной оболочкой. Цвет. металлы. 2018. No. 7. С. 46—50. Korol' Yu.A., Naboichenko S.S., Gulyaev S.V. Application of natural gas for protected-shield lances. Tsvetnye Metally. 2018. No. 7. P. 46—50 (In Russ.).
- Барсуков Н.М., Король Ю.А., Русаков М.Р., Гальнбек А.А., Пашковский А.А., Пронин А.Ф. Переработка никелевых штейнов в горизонтальных конвертерах с фурмами в защитной оболочке. Цвет. металлы. 1992. No. 3. C. 12–13.

Barsykov N.M., Korol' Yu.A., Rusakov M.R., Gal'nbek A.A., Pashkovskii A.A., Pronin A.F. Treatment of nickel mattes in horizontal converters with protected-shield lances. *Tsvetnye Metally.* 1992. No. 3. P. 12–13 (In Russ.).

- Король Ю.А., Набойченко С.С., Гуляев С.В. Практика применения фурм в защитной оболочке при конвертировании. Цвет. металлы. 2018. No. 6. С. 14—20. Korol' Yu.A., Naboichenko S.S., Gulyaev S.V. Application of protected-shield lances at converting process. Tsvetnye Metally. 2018. No. 6. P. 14—20 (In Russ.).
- Недвецкий Е.П., Хомченков Б.М., Арефьев К.М., Цемехман Л.Ш. Некоторые закономерности работы кислородных фурм с защитной азотной оболочкой. В сб.: Новые направления в пирометаллургии никеля. Вып. 8. (72). Л.: Гипроникель, 1980. С. 49—56.

Nedvetskii E.P., Khomchenkov B.M., Aref'ev K.M., Tsemekhman L.Sh. Some peculiarities of oxygen lances operations with protective nitrogen shields. In: New directions in nickel pyrometallurgy. No. 8 (72). Leningrad: Gipronikel', 1980. P. 49–56 (In Russ.).

- Гальнбек А.А., Барсуков Н.М., Русаков М.Р., Ежов Е.И., Недвецкий Е.П. Особенности продувки жидкости фурмой с защитной оболочкой (ФЗО). В сб. науч. тр.: Автогенные и автоклавные процессы в медно-никелевом производстве. Л.: Гипроникель, 1987. С. 57—62. Gal'nbek A.A., Barsukov N.M., Rusakov M.R., Ezhov E.I., Nedvetskii E.P. Pecularities of liquid blowing through the protected-shield lances. In: Autogeneous and autoclaves processes in copper-nickel industry. Leningrad: Gipronikel', 1987. P. 57—62 (In Russ.).
- 22. *Bustos A.A.* Process to convert non-ferrous metal such as copper or nickel by oxygen enrichment: Pat. 5 435 833 (US). 1995.
- Kapusta J.P., Wachgama N., Pagador R.U. Implementation of Air Liquide shrouder injector (ALSI) technology at the Thai copper industries smelter. In: Symposium Cu-2007 (Montreal, Canada, 29 April – 2 May 2007). CIM (Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum), 2007. Vol. III. Book 1. P. 483–500.

УДК: 661.482; 661.488; 661.862; 661.865

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-28-35

ФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТА РЗЭ

© 2021 г. А.О. Пужель, В.А. Борисов, А.Р. Осипов, И.В. Петлин, А.Д. Киселев, Л.Н. Адеева

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского (ОмГУ), Омск, Россия

Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН, г. Омск, Россия

Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

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

Статья поступила в редакцию 22.07.20 г., доработана 07.10.20 г., подписана в печать 15.10.20 г.

Аннотация: В качестве альтернативного сырьевого источника редкоземельных элементов (РЗЭ) предлагается использовать отработанный катализатор крекинга (OKK) углеводородов нефти, содержащий 1 мас.% оксидов РЗЭ. Был изучен процесс удаления кремния в форме гексафторосиликата аммония – $(NH_4)_2SiF_6$ – путем спекания образца катализатора крекинга нефти с NH_4F и последующей сублимации $(NH_4)_2SiF_6$, в результате чего получен алюминийсодержащий концентрат редкоземельных элементов. С использованием ортогонального центрального композиционного планирования (OЦКП) эксперимента изучено влияние трех факторов: температуры сублимации (от 350 до 400 °C), ее продолжительности (от 40 до 80 мин) и массы фторидного спека катализатора (от 5 до 10 г) – на полноту процесса сублимации $(NH_4)_2SiF_6$. По результатам эксперимента построена модель второго порядка, коррелирующая с экспериментальными данными. Также была определена динамика сублимационного удаления $(NH_4)_2SiF_6$ для времени сублимации $\tau = 10$, 20, 40 и 80 мин при температурах обработки 350, 375 и 400 °C. Рассчитанные по модели второго порядка значения степени удаления $(NH_4)_2SiF_6$ для $\tau = 44$, 48, 52, 56, 60, 64, 68, 72 и 76 мин хорошо ложатся на экспериментальные кривые. Изучены спектры образцов фторированного катализатора до и после сублимации методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Данные ИК-спектроскопии и РФА хорошо согласуются и показывают, что в спеке ОКК с NH_4F присутствуют $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_3AIF_6$ и непрореагировавший NH_4F , а после сублимации обнаруживаются только соединения алюминия – NH_4AIF_4 и AIF_3 . За счет удаления кремния концентрирование P3Э составляет 15 %.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, катализатор крекинга нефти, фторид аммония, сублимация, гексафторосиликат аммония, переработка катализатора.

Пужель А.О. – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета ОмГУ им. Ф.М. Достоевского (644077, г. Омск, пр. Мира, 55а). E-mail: a.o.bogdanova@chemomsu.ru.

Борисов В.А. – канд. хим. наук, ст. препод. Омского государственного технического университета (644050, г. Омск, пр. Мира, 11), научн. сотр. Центра новых химических технологий Института катализа им. Г.К. Борескова (ИК) СО РАН (644065, г. Омск, Нефтезаводская ул., 54). E-mail: borisovtiger86@mail.ru.

Осипов А.Р. – науч. сотр. Центра новых химических технологий ИК СО РАН. E-mail: dysprozii666@gmail.com.

Петлин И.В. – канд. техн. наук, исп. обязанности рук-ля научной лаборатории радиоактивных веществ и технологий, ст. препод. кафедры химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов Томского политехнического университета (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30).

E-mail: petliniv@tpu.ru.

Киселев А.Д. – канд. техн. наук, рук-ль группы проектов Института легких материалов и технологий НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр., 6). E-mail: aleksandr.Kiselev6@rusal.com.

Адеева Л.Н. – докт. техн. наук, проф. кафедры неорганической химии химического факультета ОмГУ им. Ф.М. Достоевского. E-mail: l.n.adeeva@gmail.com.

Для цитирования: *Пужель А.О., Борисов В.А., Осипов А.Р., Петлин И.В., Киселев А.Д., Адеева Л.Н.* Фторидная переработка катализатора крекинга углеводородов нефти с извлечением концентрата РЗЭ. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. No. 1. C. 28–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-28-35.

Fluoride processing of oil hydrocarbon cracking catalyst with REE concentrate extraction

A.O. Puzhel, V.A. Borisov, A.R. Osipov, I.V. Petlin, A.D. Kiselev, L.N. Adeeva

Inorganic Chemistry of F.M. Dostoevsky Omsk State University (OmSU), Omsk, Russia

Center of New Chemical Technologies of Boreskov Institute of Catalysis of SB RAS, Omsk, Russia

Omsk State Technical University, Omsk, Russia

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Received 22.07.2020, revised 07.10.2020, accepted for publication 15.10.2020

Abstract: It is proposed to use a spent cracking catalyst of petroleum hydrocarbons containing 1 wt.% of rare earth element (REE) oxides as an alternative REE feed source. The study covers the process of removing silicon in the form of ammonium hexafluorosilicate $(NH_4)_2SiF_6$ by sintering an oil cracking catalyst sample with NH_4F and subsequent $(NH_4)_2SiF_6$ sublimation to produce an aluminum-containing concentrate of rare earth elements. The orthogonal central compositional planning of the experiment was used to study the effect of three factors: sublimation temperature (350 to 400 °C), duration (40 to 80 min), and weight of the catalyst fluorinated sintered mass (5 to 10 g) on the $(NH_4)_2SiF_6$ sublimation completeness. Results obtained in the experiment were used to build a second-order model, which correlate with experimental data. The dynamics of $(NH_4)_2SiF_6$ sublimation removal was determined for sublimation durations of $\tau = 10$, 20, 40 and 80 min at processing temperatures of 350, 375 and 400 °C. The $(NH_4)_2SiF_6$ removal degree values calculated based on the second-order model for $\tau = 44$, 48, 52, 56, 60, 64, 68, 72, and 76 min fit well the experimental curves. Spectra of fluorinated catalyst samples before and after sublimation were studied using *X*-ray phase analysis and IR spectroscopy. The data of IR spectroscopy and *X*-ray phase analysis are in good agreement and show that $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)_3AIF_6$ and unreacted NH_4F are present in the catalyst with NH_4F sintered mass, and only aluminum compounds are detected $- NH_4AIF_4$ and AIF_3 after sublimation. These data indicate the completeness of the sublimation. REE concentration is 15 % due to silicon removal.

Keywords: rare earth elements, oil cracking catalyst, ammonium fluoride, sublimation, ammonium hexafluorosilicate, catalyst processing.

Puzhel' A.O. – postgraduate student of the Department of Inorganic Chemistry of F.M. Dostoevsky Omsk State University (OmSU) (644077, Russia, Omsk, Mira pr., 55a). E-mail: a.o.bogdanova@chemomsu.ru.

Borisov V.A. – Cand. Sci. (Chem.), senior lecturer of Omsk State Technical University (644050, Russia, Omsk, Mira pr., 11), research scientist of Center of New Chemical Technologies (CNCT) of Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (BIC SB RAS) (644065, Russia, Omsk, Neftezavodskaya str., 54). E-mail: borisovtiger86@mail.ru.

Osipov A.R. - research scientist of CNCT of BIC SB RAS. E-mail: dysprozii666@gmail.com.

Petlin I.V. – Cand. Sci. (Eng.), acting head of the Scientific Laboratory of Radioactive Substances and Technologies, senior lecturer of the Department of Chemical Technology of Rare, Scattered and Radioactive Elements, Tomsk Polytechnic University (634050, Russia, Tomsk, Leninskii pr., 30). E-mail: petliniv@tpu.ru.

Kiselev A.D. – Cand. Sci (Eng.), project team leader of Institute of Light Materials and Technology on the basis of the National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 6). E-mail: aleksandr.Kiselev6@rusal.com.

Adeeva L.N. - Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of Inorganic Chemistry of OmSU. E-mail: l.n.adeeva@gmail.com.

For citation: *Puzhel' A.O., Borisov V.A., Osipov A.R., Petlin I.V., Kiselev A.D., Adeeva L.N.* Fluoride processing of oil hydrocarbon cracking catalyst with REE concentrate extraction. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 1. P. 28–35 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-28-35.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в современной технике имеют стратегическое значение и применяются в производстве самых различных высокотехнологичных изделий [1]. В настоящее время весьма актуален поиск альтернативных сырьевых источников РЗЭ, в качестве которых могут рассматриваться различные производственные отходы. Одним из таких отходов является отработанный катализатор крекинга углеводородов нефти. Доля каталитического крекинга в общем объеме нефтепереработки составляет 10—15 %, при этом расход катализаторов в среднем равен 1,1 кг/т сырья [2]. Кроме того, складирование катализаторов крекинга углеводородов нефти в отвалах производственных отходов предприятий нефтепереработки оказывает серьезное негативное воздействие на экологию окружающей среды — данный катализатор является отходом 4-го класса опасности. На данный момент закоксованный катализатор никак не используется. В результате того, что он представляет собой композиционный материал, состоящий из алюмосиликатной матрицы и цеолита и содержащий до 3 % редкоземельных элементов, его можно рассматривать в качестве перспективного сырья для получения соединений алюминия, кремния и концентрата лантаноидов [3].

На практике распространены кислотные способы извлечения РЗЭ из кремнийсодержащего сырья с помощью их осаждения из кислотных растворов в виде труднорастворимых осадков (оксалатов, гидроксидов) либо экстракции [4]. Обработку закоксованного катализатора проводят растворами серной и азотной кислот при повышенных температурах в течение 2—3 ч. Максимальная степень извлечения в случае серной кислоты составляет 45 %, азотной — 99,9 %; подробно данный метод изучен в работе [5].

В отличие от указанных методов, фторирование катализатора не требует применения дорогостоящих реагентов, специфического исходного сырья и оборудования, но позволяет извлекать компоненты сырья в виде оксидов или промежуточных простых и комплексных фторидов. Процессы фторирования протекают при невысоких температурах и малочувствительны к колебаниям содержания редкоземельных элементов в исходном сырье [6—11].

Наиболее перспективным в качестве фторирующего реагента является фторид аммония. При температурах 150—250 °С ($t_{\text{разл}} = 168$ °С) он позволяет получать хорошо растворимые аммонийные соли комплексных фторидов или оксофторидов РЗЭ, которые можно легко отделить от профторированной алюмосиликатной породы [12].

Так, составляющие основную часть катализатора соединения кремния переходят при фторировании во фторсиликаты аммония, физико-химические свойства которых обеспечивают возможность отделения кремния из смеси с помощью сублимации и последующее его осаждение в виде гексафторсиликата аммония (ГФСА) [13]. Проведение осаждения при $t = 70 \div 80$ °C позволяет получать десублимат ГФСА стехиометрического состава, хорошо растворимый в воде, дающий при нейтрализации аммиаком легкофильтруемый осадок кремниевой кислоты. После отмывки из полученного осадка можно получить высокочистый оксид кремния марки «белая сажа» [14, 15]. Целью данной работы являлся подбор оптимальных условий обескремнивания профторированного катализатора для получения концентрата редкоземельных элементов. При этом были поставлены следующие задачи: определение оптимальных условий процесса сублимации ГФСА, полученного из фторированного сырья, а также идентификация конечных продуктов процесса.

Методика исследований

В качестве объекта исследования использовали образец микросферического цеолитсодержащего катализатора крекинга типа «Авангард», включающего оксиды кремния — 62,5 %, алюминия — 34,7 %, а также редкоземельных элементов — до 1 % [16]. Образец катализатора был изучен с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «Mira 3 FEG SEM» (Теscan, Чехия) при ускоряющем напряжении 20—30 кВ и токе пучка ~2 А.

На первоначальной стадии проводили вскрытие катализатора путем спекания с фторидом аммония в тефлоновой емкости в лабораторной муфельной печи LF-5/11-G1 (АО «ЛОИП», г. Санкт-Петербург) при температуре 150—200 °С в течение 1 ч. Ниже приведены химические реакции взаимодействия основных компонентов катализатора с фторидом аммония:

$$Al_2O_3 + 12(NH_4)F =$$

= 2(NH_4)_3AlF_6 + 6NH_3^ + 3H_2O^, (1)

$$\operatorname{SiO}_{2} + 6(\operatorname{NH}_{4})F =$$
$$= (\operatorname{NH}_{4})_{2}\operatorname{SiF}_{6} + 4\operatorname{NH}_{3}\uparrow + 2\operatorname{H}_{2}O\uparrow, \qquad (2)$$

$$Ln_2O_3 + 6(NH_4)F =$$

= 2LnF₃ + 6NH₃⁺ + 3H₂O[†]. (3)

Сублимацию $(NH_4)_2SiF_6$ проводили с использованием алюминиевой лодочки, десублимацию — в алюминиевой трубке [17, 18]. После завершения процесса трубку охлаждали, а из остатка в алюминиевой лодочке выщелачивали фтораммонийный комплекс алюминия гидроксидом калия при следующих условиях: температура процесса t = 57 °C, концентрация раствора гидроксида калия — 20 %, масса гидроксида калия — 129,3 г, избыток гидроксида калия составлял 1,9 от рассчитанного по стехиометрии [19]. Затем полученный раствор фильтровали и осадок прокаливали в муфельной печи при t = 800 °C.

Содержание РЗЭ в остатке после сублимации и концентрате РЗЭ определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе AA-6300 (Shimadzu, Япония) в режиме эмиссии. Длина волны составляла, нм: для лантана — 398,85, церия — 446,02, алюминия — 396,15, железа — 239,56; щель спектрометра — 0,2 нм, тип пламени — воздухацетилен.

ИК-спектры образцов до и после сублимации регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «SpectrumOne FT-IR» (Perkin-Elmer, США). Образцы тонко измельчали в агатовой ступке с бромидом калия, прессовали в таблетки диаметром 7 мм и снимали спектры в диапазоне волновых чисел 4000—400 см⁻¹. Для расшифровки ИК-спектров использовали данные корреляционных таблиц, указывающих характер поглощения различных функциональных групп [20].

Фазовый состав полученного концентрата определяли методом порошковой рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) в монохроматизированном Си K_{α} -излучении при шаге сканирования 0,050 и времени накопления 5 с/точка. Для расшифровки использовали базу данных ICDD PDF 2.

Результаты и их обсуждение

Для образца катализатора перед обработкой были получены характерные СЭМ-изображения поверхности. На рис. 1 представлены частицы со сферической морфологией размером от 10 до 100 мкм.

С помощью микроанализа был получен элементный состав порошкового образца исходного катализатора крекинга типа «Авангард» до обработки, мас.%:

O 54,8	Fe0,7
Si 24,1	Ca0,6
Al 18,0	Mg0,6
La0,8	Na0,3

Для определения оптимальных условий фторирования катализатора было проведено его спекание при следующих условиях: температура обработки — от 160 до 220 °С, ее продолжительность от 15 до 90 мин с интервалом в 15 мин, стехио-



Рис. 1. Характерное СЭМ-изображение порошка исходного катализатора крекинга типа «Авангард»

Fig. 1. Representative SEM image of Avangard-type initial cracking catalyst powder

метрическое соотношение «катализатор : фторид аммония» — 1 : 1; 1 : 25; 1 : 5; 1 : 1,75; 1 : 2. Установлено, что наиболее полное фторирование катализатора достигается при следующем режиме фторидной обработки: t = 190 °C, $\tau = 90$ мин и 1,5-кратный стехиометрический избыток фторида аммония. Спек, полученный в указанных условиях, был направлен для изучения процесса сублимации.

С использованием ортогонального центрального композиционного планирования (ОЦКП) эксперимента изучено влияние трех факторов: X_1 — температуры сублимации (от 350 до 400 °C), X_2 — продолжительности сублимации (от 40 до 80 мин) и X_3 — массы фторидного спека катализатора (от 5 до 10 г) — на полноту процесса сублимации (NH₄)₂SiF₆. По полученным результатам построено уравнение линейной регрессии, включающее все эффекты взаимодействия:

$$Y_f = 74,1 + 10,6X_1 + 13,2X_2 - 0,25X_3 - -2,15X_1X_2 + 2,01X_1X_3 - 0,18X_2X_3 - -2,52X_1X_2X_3 + 1,70X_1^2 - 2,43X_2^2 + 4,51X_3^2.$$
 (4)

Для описания процесса сублимации (NH₄)₂SiF₆ были проведены дополнительный опыты по установлению влияния на него времени и температуры сублимации. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2.

Образцы, достигшие максимальной степени удаления гексафторосиликата аммония, а именно обработанные при t = 400 °С и $\tau = 60$ мин, были проанализированы методами рентгенофазового (РФА) и ИК-спектроскопического анализов.

Из представленных на рис. 3 спектров можно сделать вывод о составе образцов. Образец после фторирования (1) содержит гексафторосиликат и гексафтороалюминат аммония, а также непрореагировавший фторид аммония. В РФА-спектре остатка после сублимации (2) можно различить пики фторида алюминия и гексафтороалюмината аммония, а отсутствие пиков, соответствующих соединениям кремния, позволяет заключить, что разделение соединений основных компонентов катализатора при данных условиях проходит наиболее полно.

Образцы профторированного катализатора до и после сублимации были проанализированы методом ИК-спектроскопии — данные представлены на рис. 4.



Рис. 2. Расчетные и экспериментальные значения степени сублимации $(NH_4)_2SiF_6(\alpha)$ в зависимости от температуры

t, °C: *1* – 350, *2* – 375, *3* – 400

Fig. 2. Calculated and experimental values of $(NH_4)_2SiF_6(\alpha)$ sublimation degree as a function of temperature

t, °C: 1 – 350, 2 – 375, 3 – 400



Рис. 3. РФА-спектры образцов

I – спек катализатора с фторидом аммония в соотношении 1 : 2 II – остаток после сублимации гексафторосиликата аммония при t = 400 °C Нумерация рефлексов соответствует следующим соединениям: I – (NH₄)AlF₄, 2 – AlF₃, 3 – β -AlF₃, 4 – (NH₄)₂SiF₆, 5 – (NH₄)₃AlF₆, 6 – NH₄F, 7 – γ -AlF₃

Fig. 3. X-ray phase analysis spectra of samples

I – sintered mass of a catalyst with ammonium fluoride at the ratio 1 : 2

II – residue after ammonium hexafluorosilicate sublimation at t = 400 °C

 $Reflex numbering corresponds to compounds: 1 - (NH_4)AlF_4, 2 - AlF_3, 3 - \beta - AlF_3, 4 - (NH_4)_2SiF_6, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 6 - NH_4F, 7 - \gamma - AlF_3, 3 - \beta - AlF_3, 4 - (NH_4)_2SiF_6, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 6 - NH_4F, 7 - \gamma - AlF_3, 3 - \beta - AlF_3, 4 - (NH_4)_2SiF_6, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 6 - NH_4F, 7 - \gamma - AlF_3, 3 - \beta - AlF_3, 4 - (NH_4)_2SiF_6, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 6 - NH_4F, 7 - \gamma - AlF_3, 4 - (NH_4)_2SiF_6, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 6 - NH_4F, 7 - \gamma - AlF_3, 4 - (NH_4)_2SiF_6, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 6 - NH_4F, 7 - \gamma - AlF_3, 4 - (NH_4)_2SiF_6, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 6 - NH_4F, 7 - \gamma - AlF_3, 4 - (NH_4)_2SiF_6, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 6 - NH_4F, 7 - \gamma - AlF_3, 4 - (NH_4)_2SiF_6, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 6 - NH_4F, 7 - \gamma - AlF_3, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 6 - NH_4F, 7 - \gamma - AlF_3, 5 - (NH_4)_3AlF_6, 7 - (NH_4)_3AlF_6,$



Рис. 4. ИК-спектр соединений

I – спек катализатора с фторидом аммония в соотношении 1 : 2 *II* – остаток после сублимации ГФСА при t = 400 °C

Fig. 4. IR spectrum of compounds

I- sintered mass of catalyst with ammonium fluoride at the ratio 1 : 2

II – residue after ammonium hexafluorosilicate sublimation at t = 400 °C

Хорошо выраженные полосы поглощения, относящиеся к NH-связям аммония (v = 1421÷1440 и 3250÷3133 см⁻¹), свидетельствуют о фторировании катализатора с получением гексафторосиликата аммония. Полоса поглощения при v = 744 см⁻¹ характерна для SiF₆²⁻-иона [21], а при v = 484 см⁻¹ как для связи Si—O, так и для чистого (NH₄)₂SiF₆ [20], однако других полос, отображающих связь Si—O, не обнаружено.

Появляющиеся после сублимации полосы в области v = $3250 \div 3133$ см⁻¹, а также 639 и 723 см⁻¹ указывают на образование NH₄AlF₄, который является основным продуктом термического разложения исходного (NH₄)₃AlF₆ при температуре выше 301 °C [22]. Исходя из всего вышеизложенного можно утверждать, что основная задача — удаление (NH₄)₂SiF₆ из фторированного катализатора крекинга — достигнута. Тем самым достигается концентрирование РЗЭ в остатке после фторирования и сублимации (NH₄)₂SiF₆.

Методом атомно-абсорбционной спектромет-

рии был определен состав осадка, мас.%, в котором соединения лантаноидов составляют 15 %:

LaF ₃ 12,9	Fe ₂ O ₃ 7,9
CeF ₃ 2,1	SiO ₂ 0,5
Al ₂ O ₃ 63,1	K ₂ O13,5

Содержание лантана в полученном концентрате достигает 9 %, т.е. возросло в 11 раз по сравнению с исходным сырьем. При фторидной переработке катализатора может быть получено 8 кг лантана на 1 т сырья. При этом удаленный из фторированного образца $(NH_4)_2SiF_6$ содержится в десублимате, который можно считать перспективным сырьем для получения оксида кремния — последний в дальнейшем может быть реализован на предприятиях цементной и железобетонной промышленности. Извлеченные из продуктов спекания фторидные комплексы алюминия предлагаются к последующей переработке с получением оксида алюминия, который можно использовать на предприятиях строительных производств, а также для изготовления коагулянтов.

Выводы

1. Максимальная степень фторирования катализатора достигнута при следующем режиме обработки: температура 190 °С, продолжительность 90 мин, стехиометрический избыток фторида аммония — 1,5.

2. Оптимальные условия сублимационного удаления $(NH_4)_2SiF_6$ из фторированного катализатора крекинга создаются при времени сублимации 80 мин и температуре 400 °C.

3. Методом РФА установлено отсутствие пиков, соответствующих (NH₄)₂SiF₆, в остатке после сублимации по сравнению с образцом профторированного катализатора, что свидетельствует о полном удалении гексафторосиликата аммония из профторированного катализатора в данных условиях.

4. ИК-спектрометрическим методом выявлено наличие полос, характерных для NH_4AlF_4 , в образце профторированного катализатора после сублимации в результате термического разложения исходного (NH_4)₃AlF₆.

5. В результате удаления кремния в процессе сублимации удалось получить концентрат РЗЭ, содержащий 15 % фторидов лантаноидов.

Литература/References

- 1. *Gupta C.K., Krishnamurthy N.* Extractive metallurgy of rare earths. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Колос, 2004. Manovyan A.K. Technology of processing of natural energy. Moscow: Kolos, 2004 (In Russ.).
- Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. Kaminskii E.F., Khavkin V.A. Deep processing of oil: technological and environmental aspects. Moscow: Tekhnika, TUMA GROUP Ltd., 2001 (In Russ.).
- Рябчиков Д.И., Рябухин Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. *Ryabchikov D.I., Ryabukhin D.I.* Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium. Moscow: Nauka, 1966 (In Russ.).
- Kozlowskaya I.Yu., Martsul' V.N. Acid leaching of lanthanum from spent cracking catalyst. Russ. J. Appl. Chem. 2014. Vol. 50. No. 12. P. 1817–1822.
- 6. Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Гидродифторид

аммония — перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья. *Вестн. ДВО РАН.* 2011. No. 5. C. 60—65.

Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G. Hydrodifluoride ammonium is a promising reagent for mineral raw materials complex processing. *Vestnik DVO RAN.* 2011. No. 5. P. 60–65 (In Russ.).

- O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S., Corbey J.F., Grate J.W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis. *Chem. Geol.* 2017. Vol. 466. P. 341–351.
- Nete M., Purcell W., Nel J.T. Comparative study of tantalite dissolution using different fluoride salts as fluxes. J. Fluor. Chem. 2014. Vol. 165. P. 20–26.
- Liu C.L., Zheng S.L., Ma S.H., Luo Y., Ding J., Wang X.H., Zhang Y. A novel process to enrich alumina and prepare silica nanoparticles from high-alumina fly ash. *Fuel Process. Technol.* 2018. Vol. 173. No. 19. P. 40–47.
- D'yachenko A.N., Kraidenko R.I. Fluorination of germanium concentrates with ammonium fluorides. *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. Vol. 81. No. 6. P. 952–955.
- Thorat D.D., Tripathi B.M., Sathiyamoorthy D. Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride. *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 109 (1-2). P. 18–22.
- Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П., Воробьев Ю.А., Белов Р.В. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд Дальневосточного региона России. Тихоокеанская геология. 2006. Т. 25. No. 3. С. 66—74.

Rimkevich V.S., Malovitskii Yu.N., Dem'yanova L.P., Vorob'yev Yu.A., Belov R.V. Investigation of complex processing of non-bauxite ores in the Far Eastern region of Russia. *Tikhookeanskaya geologiya*. 2006. Vol. 25. No. 3. P. 66—74 (In Russ.).

 Федин А.С., Ворошилов Ф.А., Кантаев А.С., Ожерельев О.А. Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония. Изв. Томск. политехн. унта. 2013. Т. 323. No. 3. C. 23—27. Fedin A.S., Voroshilov F.A., Kantaev A.S., Ozherel'ev O.A.

The study of the process of ammonium hexafluorosilicate sublimation. *Izvestiya TPU*. 2013. Vol. 323. No. 3. P. 23–27 (In Russ.).

- Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Термические свойства (NH₄)₂SiF₆. Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. No. 12. С. 1943—1947.
 Mel'nichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G. Thermal properties (NH₄)₂SiF₆. Russ. J. Inorg. Chem. 2004. Vol. 49. No. 12. P. 1803–1806 (In Russ.).
- 15. Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Исследование способов утилизации гексафторосилика-

та аммония. *Журн. неорган. химии.* 2005. Т. 50. No. 2. С. 192—196.

Mel'nichenko E.I., Krysenko G.F., Epov D.G. Research on the ammonium hexafluorosilicate utilization. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2005. Vol. 50. No. 2. P. 192–196 (In Russ.).

 Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дуплякин В.К. Способ приготовления микросферического катализатора для крекинга нефтяных фракций: Пат. 2300420 (РФ). 2007.

Doronin V.P., Sorokina T.P., Duplyakin V.K. Method of preparing microspherical oil fraction cracking catalyst: Pat. 2300420 (RF). 2000 (In Russ.).

 Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Галогеноаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты. Хим. пром-сть сегодня. 2007. No. 3. C. 6—11.

Andreev A.A., D'yachenko A.N., Kraidenko R.I. Halogenoalkanes separation of mineral oxide mixture into individual components. *Khimicheskaya promyshlennost'* segodnya. 2007. No. 3. P. 6–11 (In Russ.).

 Федин А.С., Ожерельев О.А., Бурцев А.Ю., Бутько Ю.Г., Дьяченко Л.В. Статистическая обработка результатов термических исследований сублимации гексафторосиликата аммония. *Изв. вузов. Физика.* 2017. Т. 60. No. 9–2. C. 134–141.

Fedin A.S., Ozherel'ev O.A., Burtsev A.Yu., Butko Yu.G., D'yachenko L.V. Statistical processing of the results of thermal studies of sublimation of ammonium hexafluorosilicate. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2017. Vol. 60. No. 9–2. P. 134–141 (In Russ.).

- Borisov V.A., Rozhkov N.N., Ponyatova S.S., Bogdanova A.O., Adeeva L.N., Krugley A.O. The recovery of rare earth concentrate from spent cracking catalyst. AIP Conf. Proc. 2019. Vol. 2141. Paper. 020025.
- 20. *Nakamoto K*. Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds. N.Y.: J. Wiley & Sons, Inc. 1991.
- Борисов В.А., Дьяченко А.Н., Кантаев А.С. Определение оптимальных параметров сублимационой очистки гексафторосиликата аммония от примесей. Изв. Томск. политехн. ун-та. 2010. Т. 317. No. 3. С. 73—76. Borisov V.A., D'yachenko A.N., Kantaev A.S. Determination of the optimal parameters of sublimation purification of ammonium hexafluorosilicate from impurities. Izvestiya TPU. 2010. Vol. 317. No. 3. P. 73—76 (In Russ.).
- Rahten A., Benkic P., Jesih A. The synthesis, vibrational spectra, crystal structure and thermal decomposition of (N₂H₅)₃AlF₆. Acta Chim. Slov. 1999. Vol. 46 (3). P. 339–354.
УДК: 669-135, 669.36

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-36-48

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И ТРАНСФОРМАЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ ШИН В ОЧАГЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ПРЕССОВАНИИ

© 2021 г. А.Н. Кошмин, А.В. Зиновьев, А.Я. Часников, Г.Н. Грачев

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

ООО «Свелен», г. Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 29.07.20 г., доработана 24.09.20 г., подписана в печать 27.09.20 г.

Аннотация: Выполнено комплексное исследование особенностей протекания физико-механических процессов в металле в очаге деформации при непрерывном прессовании прямоугольных шин размером 10×60 мм из меди М16. С применением компьютерного моделирования по методу конечных элементов получены значения энергосиловых параметров процесса экструдирования. Отмечено, что рост значений момента и усилия происходит вплоть до заполнения металлом пространства пресс-камеры, достигая максимумов 12,26 кН·м и 1,54 МН соответственно. В результате анализа напряженно-деформированного состояния металла в очаге деформации получены поля распределений накопленной степени деформации, интенсивности скоростей деформации и средних напряжений, а также построен график изменения температуры металла во времени в процессе экструдирования. Наибольший уровень накопленной степени деформации и сжимающих напряжений наблюдается в зоне контакта заготовки с упором пресс-контейнера. Там же отмечается наиболее интенсивный деформационный разогрев металла. Сопоставление результатов моделирования и микроструктурного исследования свидетельствует о том, что значительная часть работы по измельчению литой структуры происходит на входе в очаг деформации и в области упора, где действует наивысший уровень напряжений сжатия. Деформация металла при прохождении матрицы приводит к формированию ориентированной кристаллической структуры с размером зерен 25-30 мкм. Результаты измерения твердости образцов хорошо согласуются с результатами анализа структуры в исследованных областях очага деформации. При прохождении заготовки участка упора пресс-контейнера происходит деформационный разогрев, что приводит к снижению твердости с 93 до 67 HV. После прохождения металла через матрицу в нем продолжаются процессы рекристаллизации, приводящие к незначительному росту размеров зерен и, соответственно, снижению твердости с 79 до 74 HV, продолжающемуся до момента контакта шины с охлаждающей средой.

Ключевые слова: медь, непрерывная экструзия, Конформ, конечно-элементное моделирование, очаг деформации, напряженно-деформированное состояние, микроструктура.

Кошмин А.Н. – аспирант, инженер кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС»

(119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: koshmin.an@misis.ru.

Зиновьев А.В. – докт. техн. наук, проф. кафедры обработки металлов давлением НИТУ «МИСиС». E-mail: zinovyew@gmail.com.

Часников А.Я. – докт. техн. наук, проф., советник ген. директора ООО «Свелен» (196655, г. Санкт-Петербург, г. Колпино). E-mail: ac1945@yandex.ru.

Грачев Г.Н. – ген. директор ООО «Свелен». E-mail: glebgrachev@svelen.com.

Для цитирования: Кошмин А.Н., Зиновьев А.В., Часников А.Я., Грачев Г.Н. Исследование напряженно-деформированного состояния и трансформации микроструктуры медных электротехнических шин в очаге деформации при непрерывном прессовании. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 1. С. 36–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-36-48.

Investigation of the stress-strain state and microstructure transformation of copper busbars in the deformation zone during continuous extrusion

A.N. Koshmin, A.V. Zinoviev, A.Ya. Chasnikov, G.N. Grachev

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

«Svelen» Ltd., St. Petersburg, Russia

Received 29.07.2020, revised 24.09.2020, accepted for publication 27.09.2020

Abstract: The paper describes an extensive study of features peculiar to physical and mechanical processes occurring in metal in the deformation zone during the continuous extrusion of Cu-ETP rectangular busbars 10×60 mm in size. Finite element computer simulation was used to obtain

the values of extrusion power parameters. It was noted that moment and force values increase to the point of filling the press chamber free space with metal reaching a maximum of 12.26 kN·m and 1.54 MN, respectively. The stress-strain state analysis of metal in the deformation zone made it possible to obtain distribution fields of accumulated plastic strain, strain rate intensity and average stresses, and to build the graph of metal temperature variation over time during extrusion. Maximum levels of accumulated plastic strain and compressive stresses are observed in the contact zone of the workpiece with the press container abutment. The most intense metal deformation heating also occurs there. The comparison of modeling and microstructural study results indicate that a significant portion of the cast structure grinding work occurs at the entrance to the deformation zone and at the abutment zone subjected to the highest level of compression stresses. Metal deformation during the die passage leads to an oriented crystal structure formed with a grain size of $25-30 \,\mu$ m. Sample hardness measurement results are consistent with the results of structure analysis in the studied areas of the deformation zone. When the workpiece passes through the compression container abutment section, deformation heating occurs, which leads to a decrease in hardness from 93 to 67 HV. After the metal passes through the die, recrystallization processes continue in it leading to a slight increase in grain size and, accordingly, a decrease in hardness from 79 to 74 HV, which continues until the busbar contacts a cooling medium.

Keywords: copper, continuous extrusion, CONFORM, finite element modelling, deformation zone, stress-strain state, microstructure. Koshmin A.N. – postgraduate student, engineer of the Department of metal forming, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: koshmin.an@misis.ru.

Zinoviev A.V. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of metal forming, NUST «MISIS». E-mail: zinovyew@gmail.com. Chasnikov A.Ya. – Dr. Sci. (Eng.), prof., advisor to general director «Svelen» Ltd. (196655, Russia, St. Petersburg, Kolpino). E-mail: ac1945@yandex.ru.

Grachev G.N. - general director «Svelen» Ltd. E-mail: glebgrachev@svelen.com.

For citation: Koshmin A.N., Zinoviev A.V., Chasnikov A.Ya., Grachev G.N. Investigation of the stress-strain state and microstructure transformation of copper busbars in the deformation zone during continuous extrusion. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 1. P. 36–48 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-36-48.

Введение

Медь и сплавы на ее основе являются наиболее распространенным материалом для изготовления токопроводящих деталей, что обусловлено малым удельным электрическим сопротивлением (0,0172 мкОм·мм²/м у чистой меди) относительно других металлов [1—3]. Именно по этой причине из меди и ее сплавов производят шины и прутки различного профиля, проволоку, контактные провода, широко их использование в обмотках трансформаторов и двигателях. Однако, обладая одними из лучших показателей электро- и теплопроводности, а также пластичности, чистая медь не наделена высокими прочностными характеристиками, требуемыми во многих сферах применения проводников.

Для производства изделий из медных сплавов используют многочисленные виды обработки давлением (ОМД). На современных предприятиях по причине простоты и высокой производительности наиболее распространенными методами ОМД являются прокатка (горячая и холодная) [4—6], прессование и волочение [7]. Также известны методы интенсивной пластической деформации (ИПД), направленные на измельчение структуры металла, что позволяет управлять его физико-механическими свойствами, достигая высоких прочностных или пластических показателей. К подобным способам обработки сплавов на медной основе относятся равноканальное угловое прессование (РКУП) [8, 9], радиально-сдвиговая прокатка (РСП) [10—12], винтовая экструзия [13, 14] и др. Тем не менее вышеприведенные методы обработки не лишены недостатков: существенные капитальные вложения и низкий процент выхода годного металла, характерные для традиционных технологий, низкая производительность и невозможность производства длинномерных изделий при применении прогрессивных способов ИПД ограничивают их развитие на существующих предприятиях и распространение на создаваемых.

В последние десятилетия прошедшего века огромный толчок к развитию получила концепция создания металлургических мини-предприятий [15] как в области черной, так и цветной металлургии. Такие мини-заводы обычно специализируются на выпуске продукции узкого марочного и размерного сортамента и основываются на использовании компактных совмещенных процессов пластической деформации. Примером такого процесса служит технология CONFORM™ (Конформ) [16], совмещающая принципы прокатки и прессования с содействием сил трения. Данный процесс позволяет реализовать непрерывное производство длинномерных изделий из легкодеформируемых металлов — таких, как медь и алюминий, а также некоторых сплавов на их основе. В зависимости от конфигурации оборудования, на линии Конформ возможно производство сплошных и полых изделий сечением до 3200 мм² [17]. Основа процесса действие сил трения на поверхности ручья рабочего колеса, за счет которых происходит непрерывная подача заготовки в очаг деформации, ее деформационный разогрев до температур горячей обработки и истечение через отверстие матрицы заданного сечения [18].

Непрерывная экструзия Конформ в последние годы получила достаточно широкое освещение в научной литературе. Ряд работ российских авторов [19-21] посвящен исследованию с помощью различных методик характера течения металла и его реологических свойств в очаге деформации. Зарубежными авторами представлены результаты изучения формирования микроструктуры и свойств в процессе непрерывной экструзии магниевых и хромистых бронз [22, 23]. В работах [24, 25] отмечаются измельчение зерен и динамическая рекристаллизация сплава латуни Л62 после обработки на установке Конформ. Особенности конфигурации инструмента и его модернизация подробно рассмотрены в работах [26-28]. Однако, несмотря на широкое распространение в промышленности и освещение результатов научных исследований в публикациях, процесс непрерывной экструзии Конформ и, в частности, такие его аспекты, как эволюция микроструктуры и свойств, физико-механические процессы, проходящие в очаге деформации, остаются недостаточно изученными, что является причиной низкой контролируемости этих процессов и не позволяет в достаточной степени разработать механизм влияния на свойства прессуемых изделий.

Особенности процесса непрерывной экструзии Конформ характеризуются многообразием физических процессов и деформационных параметров, развивающихся в очаге деформации, которые не могут быть проанализированы в лабораторных и производственных условиях. Современное программное обеспечение для моделирования методом конечных элементов (МКЭ) позволяет подробно и достаточно точно оценить такие параметры обработки давлением, как напряженно-деформированное состояние, изменение температуры, характер формоизменения и течения металла и др. Ряд работ, посвященных исследованиям особенностей непрерывной экструзии [29-32], свидетельствуют о перспективности применения МКЭ-моделирования для получения теоретических знаний о технологическом процессе.

Цель данной работы состояла в изучении физико-механических процессов и исследовании структурной эволюции в процессе экструзии прямоугольных шин размером 10×60 мм из бескислородной меди М1б. Был использован комплексный подход к решению поставленных задач, который включает МКЭ-моделирование и лабораторное исследование, позволяющие в достаточной мере проанализировать характер протекания физических процессов и формирования структуры материала в очаге деформации.

Материалы и методы исследования

Методы компьютерного моделирования

Изучение напряженно-деформированного состояния в очаге деформации процесса непрерывного прессования выполняли в программе конечно-элементного моделирования QForm. По чертежам установки TLJ400 (DKTC Ltd., Китай) создали объемную модель инструмента (рис. 1), состоящую из рабочего колеса 1, прижимного ролика 2, башмачной клети 3 и сборного пресс-контейнера, включающего пресс-камеру 4 с матрицей 5 и упором 6. Скорость вращения рабочего колеса (скорость прессования) установили равной 4 об/мин (4 м/мин соответственно). В качестве материала матрицы, из стандартной библиотеки програм-



Рис. 1. 3D-модель рабочего узла установки непрерывного прессования Fig. 1. 3D model of the continuous pressing machine working unit

мы [33], выбрана сталь 4Х5МФ1С, а для всех остальных деталей рабочего узла — сталь 40Х.

Материалом объекта моделирования (заготовки) служила медь Cu-ETP (ISO 197-1:1983) — наиболее близкий аналог М1б (ГОСТ 859-2014), имеющийся в библиотеке деформируемых материалов [33]. Физические свойства и функции, описывающие сопротивление деформации сплава М1б, представлены для диапазона температур 20— 650 °С и скоростей деформации 1,0—10—50 с⁻¹ [34]. Размеры использованной для моделирования заготовки составили Ø 20×1000 мм.

В разрабатываемой модели было принято условие простого теплообмена между инструментом, заготовкой и окружающей средой, которое может быть описано уравнением

$$q_{\Pi} = b\alpha(T_1 - T_2), \tag{1}$$

где q_{Π} — плотность теплового потока, Вт/м²; b — коэффициент паузы, применяемый при отсутствии деформации заготовки; α — коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·K); T_1 — температура заготовки, K; T_2 — температура инструмента, K.

При таком условии теплообмена температура по объему инструмента не изменяется, за исключением небольшого поверхностного слоя малой толщины, что позволяет многократно ускорить процесс расчета. Температура инструмента в модели рабочего узла Конформ принята комнатной (20 °C), а температура заготовки, непосредственно перед подачей в очаг деформации, составляет 150 °C, что обусловлено распространенной производственной практикой подогрева переднего конца заготовки для увеличения пластичности материала на начальной стадии экструдирования.

Для описания трибологических характеристик материала заготовки использовали закон Зибеля, согласно которому удельная сила трения пропорциональна произведению максимального касательного напряжения при сдвиге и коэффициента пропорциональности, называемого также фактором трения. Для пары «заготовка—рабочее колесо» принимали фактор трения, равный 1 (медь по меди), что объясняется омеднением поверхности канавки рабочего колеса для увеличения содействующих прессованию активных сил трения. Для остальных пар «заготовка—инструмент» устанавливали фактор трения, равный 0,4 (медь—сталь).

В результате моделирования реализовано экструдирование прутковой заготовки в прямоугольную шину 10×60 мм длиной 100 мм, при этом достигнуто состояние установившегося процесса прессования, так как материалом заготовки заполнено все пространство пресс-камеры и отсутствуют резкие перепады ее температуры [35]. По результатам моделирования изучали поля распределения температуры и интенсивности скоростей деформации в заготовке, а также анализировали накопленную степень деформации и средние нормальные напряжения, возникающие в ней в процессе экструдирования.

Методы и оборудование эксперимента

Материалом для проведения производственнолабораторных исследований выбрана бескислородная медь марки М1б, полученная на предприятии ООО «Свелен» (г. Санкт-Петербург) огневым переплавом катодного лома под слоем древесного угля. Химический состав материала представлен в таблице.

На установке SL10-QL-S-B-8/20 (SDMMCo Ltd., Китай) методом непрерывного литья вверх (UPCAST[®]) со скоростью 300 мм/мин была получена прутковая заготовка диаметром 20 мм. Далее литой пруток экструдировали на установке TLJ 400 (DKTC Ltd., Китай) в шину размером 10×60 мм при скорости подачи заготовки в очаг деформации 4 м/мин. Данная установка оборудована рабочим колесом диаметром 400 мм (диаметр по поверхности ручья 353 мм), приводимым во вращение главным двигателем мощностью 160 кВт. Температура металла в очаге деформации в процессе прессования составляла 460 °C.

Для исследования процессов эволюции структуры и формирования свойств медных прямоугольных шин, происходящих непосредственно в

Химический состав меди марки М1б, мас.%

Chemical composition of M1b grade copper, wt.%

Си, не менее	Содержание примесей, не более										
	Bi	Fe	Ni	Zn	Sn	Sb	As	Pb	S	0	Р
99,95	0,001	0,004	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,004	0,004	0,003	0,002

очаге деформации, останавливали процесс экструзии и извлекали пресс-остаток из рабочего узла инструмента. Полученный таким образом темплет резали вдоль центрального вертикального сечения (рис. 2), чтобы затем изготовить из него образцы



Рис. 2. Снимок половины темплета с указанием зон очага деформации по центральному сечению

I – область упора; *II* – начало пресс-камеры; *III* – форкамера; *IV* – область матрицы; *V* – истечение из матрицы (контакт с охлаждающей жидкостью)

Fig. 2. Half template image indicating deformation zone along central section

I – abutment area; II – press chamber beginning; III – prechamber; IV – die area; V – die outflow (contact with cooling fluid)

для изучения параметров по длине очага деформации и его ширине с шагом 10 мм. Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе «Axio Scope. A1» (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Германия), а твердость вдоль сечения образцов измеряли на цифровом твердомере MH-6 (Metkon Instruments Ltd., Турция) по методу Виккерса при нагрузке 1000 г.

Обсуждение результатов

Результаты компьютерного моделирования

Физико-механические процессы, происходящие и развивающиеся непосредственно в очаге деформации при прессовании, оказывают существенное влияние как на сам технологический процесс экструдирования, так и на формирование функциональных свойств изделий.

На рис. 3 отображено изменение во времени расчетных параметров — момента на рабочем колесе и усилия, действующего на пресс-контейнер. Шкала времени здесь, а также на рис. 4, не регулярна, что является следствием изменения в ходе расчета величины шага моделирования. При вхождении прутка в зазор между рабочим колесом и прижимным роликом значения вращающего момента на колесе и усилия близки к нулю и мало изменяются вплоть до достижения заготовкой упора. В этот момент происходит резкое повышение величины момента до 6,6 кН·м, сохраняющееся до момента контакта металла с матрицей. При







Рис. 4. Зависимости изменения температуры заготовки от времени процесса экструдирования **Fig. 4.** Workpiece temperature versus extrusion time curves

этом усилие, оказываемое на пресс-контейнер, монотонно возрастает по мере заполнения пресс-камеры. С увеличением объема ее заполнения рост значений момента и усилия ускоряется и продолжается до полного заполнения пространства форкамеры и начала истечения металла, т.е. прохождения его через отверстие матрицы. Максимальные значения момента и усилия при этом достигают 12,26 кН·м и 1,54 МН соответственно. Далее, по мере выравнивания температуры в очаге деформации, происходит постепенное снижение значений момента вращения рабочего колеса и усилия на пресс-контейнер на 15 % от максимальных. Также стоит отметить колебания момента вращения, возникающие на установившемся этапе прессования (с 11-й секунды). Так как экструдирование происходит полностью за счет сил трения между прутком и канавкой рабочего колеса, то важно минимизировать скольжение между ними для обеспечения стабильности процесса экструзии. Результаты расчета показывают, что крутящий момент колеблется в небольшом диапазоне (±2 %), что свидетельствует о низком проскальзывании заготовки.

Для обработки результатов расчета температурной модели процесса выполняли трассировку точек, расположенных вдоль центральной оси заготовки. На рис. 4 приведен график изменения температуры для трех точек — P1, P2 и P3, которые удалены от переднего конца заготовки на расстояние 25, 250 и 400 мм соответственно. Выбор расстояния обусловлен стадиями процесса экструзии, которые отчетливо видны на рис. 3 и 4: так, точка P1 характеризует температуру металла на этапах заполнения канавки рабочего колеса и его вхождения в очаг деформации; P2 — соответствует стадии заполнения металлом пресс-камеры и начала истечения через отверстие матрицы; P3 — отображает период установившегося процесса непрерывного прессования.

На этапе продвижения металла вдоль башмака температура металла не изменяется, однако по достижении им упора происходит выделение большого количества тепла, разогревающего его до 300 °С (см. Р1 на рис. 4). Далее, по мере накопления металла в форкамере, температура в точке Р1 растет незначительно, только лишь за счет теплообмена с поступающими объемами материала. Кривая Р2 на рис. 4 свидетельствует о двух этапах разогрева рассматриваемого участка заготовки сперва небольшое количество тепла выделяется в уже заполненном канале рабочего колеса, в зоне входа в пресс-контейнер, затем точка достигает области упора, где вследствие сдвиговых деформаций металл разогревается до 400 °C. На стадии установившегося процесса прессования (см. РЗ на рис. 4) разогрев металла в канавке не выражен так ярко, как на предыдущей стадии, и происходит по мере прохождения точкой участка близ упора. В результате моделирования максимальная температура наблюдается на контакте материала прутка с упором и на последней стадии процесса составляет 457 °C, что не нашло отражения на кривых рис. 4 по причине небольшой отдаленности отслеживаемых точек при прохождении эпицентра температурного роста. Кривые Р2 и Р3 свидетельствуют о дальнейшем снижении температуры металла по мере его продвижения вдоль очага деформации.

Известия вузов. Цветная металлургия • Т. 27 • № 1 • 2021

На рис. 5 и 6 приведены поля распределения степени накопленной деформации, интенсивности скоростей [36] деформации и среднего напряжения в центральных сечениях очага деформации на стадии установившегося процесса экструзии. Как известно [37], степень накопленной деформации и компонента сдвиговой деформации в определенной степени оказывают влияние на изменение размера зерна в процессе пластической деформации. На стадии заполнения металлом канавки колеса степень накопленной деформации составляет всего 0,5—1,0 (рис. 5), однако по достижении им упора ее величина резко возрастает до средних значений 100-150 при максимуме 300-350, который обнаруживает себя непосредственно на участке контакта заготовки и упора (см. рис. 5, а).

Далее, в соответствии с реологическими особенностями процесса непрерывной экструзии, происходит заполнение металлом расширяющихся частей форкамеры и мертвых зон, где степень накопленной деформации сохраняет низкие значения (см. рис. 5). Проистекающий через матрицу материал характеризуется высокой степенью (40— 70) накопленной деформации в сердцевине шины, образованной там в ходе перемещения объема металла от упора, и средними значениями (20—30) на периферийных участках сечений, отображающими деформацию на входе в матрицу, которая заметна на полях распределения интенсивности скоростей деформации (см. рис. 6, *a*).

Результаты расчета распределения интенсивности скоростей деформации (см. рис. 6, *a*) также



Рис. 5. Распределение степени накопленной деформации в вертикальном (*a*) и горизонтальном (*б*) центральных сечениях очага деформации

Fig. 5. Distribution of accumulated plastic strain in vertical (a) and horizontal (δ) central sections of the deformation zone



Рис. 6. Распределение интенсивности скоростей деформации (*a*) и среднего напряжения (*б*) в вертикальном центральном сечении очага деформации

Fig. 6. Distribution of the intensity of strain rates (a) and average stress (b) in the vertical central section of the deformation zone

отчетливо свидетельствуют о том, что деформация металла происходит не только в области упора и входа в матрицу, но и на входе в пресс-камеру. Данная область очага деформации, определяемая авторами [35] как «зона полного контакта металла по сечению контейнера в результате распрессовки заготовки осаживанием», характеризуется замедлением течения металла, вызванным его контактным трением с неподвижным пресс-контейнером, что приводит к развитию деформации сдвига в указанной области.

На рис. 6, δ показано поле распределения по очагу деформации средних напряжений σ_m (МПа), которые определяются как треть суммы напряжений, расположенных на главной диагонали тензора напряжений:

$$\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}).$$
 (2)

Исходя из результатов моделирования можно сказать, что интенсивный рост среднего напряжения сжатия (характеризуется знаком «—») происходит при заполнении металлом зоны входа в пресс-камеру и продолжает стремительно расти вплоть до изменения направления течения отслеживаемой области в сторону матрицы. В точке, расположенной на контакте с упором, рядом с местом отвода облоя, наблюдается максимум напряжений сжатия, достигающий 1419 МПа, что объясняет возникновение очага температурного роста, отмеченного на рис. 4 (кривые Р2 и Р3).

Результаты эксперимента

Структура литого прутка диаметром 20 мм, использованного в качестве заготовки для эксперимента по непрерывной экструзии Конформ, характеризуется достаточно крупными зернами, которые отчетливо видны даже при рассмотрении без средств микроскопии. В работе [38] по изучению эволюции микроструктуры в процессе прессования прутков отмечается, что размер зерен литого прутка составляет 800—1000 мкм.

На рис. 7 приведены снимки микроструктуры полученного образца в разных зонах очага деформации. В зоне A отмечается наличие уже измельченной структуры с размером зерен 10—15 мкм, что несколько меньше, чем в остальных рассматриваемых участках образца (см. рис. 7, зоны E и B). Это объясняется тем, что в указанной части очага деформации (A) действует наибольший уровень напряжений сжатия (рис. 6, δ), а также гораздо быстрее развивается процесс деформации (рис. 6, a). Для зоны E характерно наличие более крупных зерен (40—50 мкм), что, скорее всего, вызвано спадом уровня действующих в металле напряжений, а также развитием рекристаллизационных процес-



Рис. 7. Микроструктура образца пресс-остатка в центральном вертикальном сечении
в зонах входа в пресс-камеру (*A*), форкамеры (*B*) и матрицы (*B*) **Fig. 7.** Microstructure of discard in the central vertical section at press chamber (*A*), prechamber (*B*) and die (*B*) inlet areas

сов, обусловленных повышением температуры материала при его прохождении через область вблизи упора. После прохождения металлом матрицы его структура приобретает заметную ориентировку (см. рис. 7, зона *B*), характерную для процессов прокатки или прессования. Размеры кристаллической структуры также претерпевают изменения — зерно в среднем измельчается до 25—30 мкм за счет деформации материала на входе в матрицу (см. рис. 5, *a*), отмеченной ранее.

На рис. 8 представлены результаты измерения микротвердости материала вдоль очага деформации с момента поступления заготовки в пресс-камеру до выхода экструдируемой шины из матрицы в охлаждаемую среду. Измерения проводили на образцах, отобранных от центрального вертикального сечения пресс-остатка с шагом 10 мм по ширине темплета: так, кривые C0-C3 (см. рис. 8) описывают микротвердость образцов в сечениях, смещенных на 0-30 мм от центрального вертикального сечения.

Рассмотрим изменение твердости вдоль центрального сечения (рис. 8, C0). При поступлении материала заготовки в пресс-камеру происходит выделение значительного количества тепла (450 °C), и это сопровождается падением твердости с 93 до 67 HV. По мере накопления материала в форкамере и его продвижения к матрице твердость повышается до 79 HV за счет деформации и, как следствие, измельчения зеренной структуры (см. рис. 7, зона *B*). Пройдя через матрицу, материал продолжает испытывать запущенные на входе в очаг деформации процессы рекристаллизации, и твердость вновь снижается до 74 HV. На выходе из калибровочной матрицы шина контактирует с охлаждающим раствором, что приводит к повторному росту твердости металла практически до исходных значений.

Сложное изменение твердости материала на пути его прохождения через очаг деформации процесса Конформ коррелирует с изменением величины зерна на соответствующих стадиях (см. рис. 7). На равноудаленных от центрального сечения линиях измерения твердости (см. рис. 8, С1 и С2) закономерности ее формирования сохраняются с небольшой разницей максимальных и минимальных значений, связанной с высокой теплопроводностью меди и контактными условиями, практически не поддающимися контролю.

Кривая С3, описывающая изменение микротвердости вдоль образца, отобранного на расстоянии 30 мм по ширине пресс-остатка от его центрального сечения, показывает отличающийся характер изменения параметра твердости. На длине очага деформации 20—24 мм прослеживается нехарактерный для линий других сечений (см. рис. 8, C0, C1, C2) рост твердости с 57 до 68 HV, что объясняется крупной структурой зерна в этой области (рис. 9, зона *A*). На снимке макроструктуры отчетливо видна граница между объемом металла, подверженного течению в процессе прессования, характеризуемым мелкими зерна-



Рис. 8. Распределение твердости вдоль сечений очага деформации в процессе непрерывного прессования **Fig. 8.** Hardness distribution along deformation zone sections during continuous pressing



Рис. 9. Макро- и микроструктура образца в сечении C3
в мертвой зоне очага деформации (A) и зоне течения металла (Б)
Fig. 9. Sample macro and micro structure in C3 section in the deformation zone dead area (A) and metal flow area (Б)

ми размером 30—40 мкм (рис. 9, зона *Б*), и объемом металла, располагающегося вдоль стенок форкамеры (мертвых зон), который не подвержен деформации, что подтверждает результаты моделирования (см. рис. 5, *a*). Здесь размер кристаллов возрастает вследствие действия высокой температуры до 300—400 мкм.

Заключение

Выполнено комплексное изучение напряженно-деформированного состояния, а также особенностей формирования структуры и механических свойств в очаге деформации в процессе непрерывного прессования прямоугольных шин из меди М16 с применением методов теоретического и экспериментального исследований.

В результате проведенного моделирования получены данные о величинах момента вращения на рабочем колесе и усилия, действующего на пресс-контейнер и матрицу. Рост указанных значений происходит с момента заполнения заготовкой пространства канавки рабочего колеса и достижения упора и продолжается вплоть до момента начала истечения металла через матрицу, согласующегося с общим ростом средней температуры в очаге деформации до 450 °C.

Проанализированы расчетные поля распределений степени накопленной деформации, интенсивности скоростей деформации и средних напряжений, действующих в очаге деформации. Выявлено, что на стадии установившегося процесса экструдирования металл испытывает максимальную степень накопленной деформации и напряжений в зоне его контакта с упором. Величина напряжений сжатия достигает своего максимума на уровне 1419 МПа, что безусловно является причиной возникновения очага роста температуры на контакте «металл—упор». Картина распределения интенсивности скоростей деформации позволила обнаружить зону замедленного течения металла, которая оказывает влияние на формирование общего температурного фона процесса непрерывной экструзии.

Изучение макро- и микроструктур образцов из различных продольных сечений очага деформации показало, что формирование микроструктуры меди М1б в процессе прессования носит сложный характер, — это обусловлено конфигурацией самого очага деформации и физическими характеристиками бескислородной меди. Претерпевая в процессе экструдирования как измельчение, так и рост, кристаллическая структура металла приобретает на выходе из матрицы ориентированную в направлении истечения структуру со средней величиной зерна 25—30 мкм.

Результаты измерения микротвердости образцов согласуются со структурными исследованиями и прямо коррелируют с размером зеренной структуры в рассмотренных участках очага деформации. Следует подчеркнуть, что неоднократное изменение величины зерна в процессе Конформ, сопровождающееся изменением твердости материала, может являться причиной формирования существенной неоднородности свойств полученного изделия. Поэтому нередко требования ГОСТ 434-78 для шин категории «мягкого состояния» не выполняются, и для приведения изделия в требуемое состояние необходимо проведение равновесного отжига.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90104 и Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК» (договор от 19.12.2019 г. № 14903ГУ/2019).

Funding: The study was carried out under financial support of the Russian Foundation for Basic Research as part of Project No. 19-38-90104 and Innovation Promotion Fund as part of the «UMNIK» program (Contract No. 14903ГУ/2019 dated 19.12.2019).

Литература/References

- 1. *Davis J.R.* Copper and copper alloys. OH: ASM International, 2003.
- Smith W.F., Hashemi J. Foundations of materials science and engineering. Boston: McGraw-Hill Professional, 2003.
- Зиновьев А.В., Часников А.Я., Потапов П.В. Физикомеханические свойства и пластическая деформация меди и ее сплавов. М.: ИРИАС, 2009. Zinoviev A.V., Chasnikov A.Ya., Potapov P.V. Physical and mechanical properties and plastic deformation of copper and its alloys. Moscow: IRIAS, 2009 (In Russ.).
- Шаталов Р.Л., Лукаш А.С., Зисельман В.Л. Определение механических свойств медных и латунных полос по показателям твердости при холодной прокатке. Цвет. металлы. 2014. No. 5. C. 61—65. Shatalov R.L., Lukash A.S., Zisel'man V.L. Definition of mechanical properties of copper and brass strips on indices of hardness factors in the time of cold rolling. Tsvetnye Metally. 2014. No. 5. P. 61—65 (In Russ.).
- Зиновьев А.В., Соколов П.Ю., До Ван Минь, Часников А.Я. Исследование сопротивления деформации простых латуней. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. C. 24—25 Zinoviev A.V., Sokolov P.Yu., Do Van Min', Chasnikov A.Ya. Research of resistance of deformation of simple bras-

ses. *Tsvetnaya Metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 24–25 (In Russ.).

 Зиновьев А.В., Шмурыгин Е.Г., Морозов Г.П., Луговов В.Ф., Лобков А.И. Повышение эффективности производства листов, полос и лент, сплавов на основе меди и никеля. М.: Металлургия, 1996.

Zinoviev A.V., Shmurygin E.G., Morozov G.P., Lugovov V.F., Lobkov A.I. Increasing the production efficiency of plates, sheets and strips of alloys based on copper and nickel: monograph. Moscow: Metallurgiya, 1996 (In Russ.).

 Логинов Ю.Н., Шалаева М.С. Эволюция микронеровностей внутренней поверхности медных труб при волочении. Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. No. 3. C. 39—44. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2014-3-39-44.

Loginov Yu.N., Shalaeva M.S. Evolution of microroughnesses of copper pipes' inside surface in drawing. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy).* 2014. No. 3. P. 39–44 (In Russ.).

- Valiev R.Z., Langdon T.G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. *Prog. Mater. Sci.* 2006. Vol. 51. No. 7. P. 881–981. https:// doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.003.
- Wang Y.L., Lapovok R., Wang J.T., Qi Y.S., Estrin Y. Thermal behavior of copper processed by ECAP with and without back pressure. *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. Vol. 628. P. 21–29. https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.021.
- Gamin Yu.V., Romantsev B.A., Pashkov A.N., Patrin P.V., Bystrov I.A., Fomin A.V., Kadach M.V. Obtaining hollow semifinished products based on copper alloys for electrical purposes by means of screw rolling. Russ. J. Non-Ferr. Met. 2020. Vol. 61. P. 162–171. https://doi.org/10.3103/ S1067821220020054.
- Валеев И.Ш., Валеева А.Х. Изменение микротвердости и микроструктуры меди М1 при радиально-сдвиговой прокатке. Письма о материалах. 2013. Т. 3. No. 1. С. 38—40. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2013-1-38-40.

Valeev I.Sh., Valeeva A.Kh. On the microhardness and microstructure of copper Cu 99,99 % at radial-shear rolling. *Pis'ma o materialakh.* 2013. Vol. 3. No. 1. P. 38–40 (In Russ.).

- Skripalenko M.M., Galkin S.P., Sung H.J., Romantsev B.A., Huy T.B., Skripalenko M.N., Kaputkina L.M., Sidorow A.A. Prediction of potential fracturing during radial-shear rolling of continuously cast copper billets by means of computer simulation. *Metallurgist*. 2019. Vol. 62. P. 849– 856. https://doi.org/10.1007/s11015-019-00728-8.
- 13. Иванов А.М. Прессование призматических и винтовых профилей из меди М4. Известия вузов. Цвет-

ная металлургия. 2017. No. 3. C. 77—84. https://doi. org/10.17073/0021-3438-2017-3-77-84.

Ivanov A.M. Press forming of prismatic and screwshaped sections of M4 copper. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy). 2017. No. 3. P. 77–84 (In Russ.).

- Vu V.Q., Prokof'eva O., Toth L.S., Usov V., Shkatulyak N., Estrin Y., Kulagin R., Varyukhin V., Beygelzimer Y. Obtaining hexagon-shaped billets of copper with gradient structure by twist extrusion. Mater. Charact. 2019. Vol. 153. P. 215–223. https://doi.org/10.1016/j. matchar.2019.04.042.
- Адно Ю.Л. Феномен металлургических мини-заводов. Мировая экономика и междунар. отношения. 2014. No. 3. C. 34—45.

Adno Yu.L. The phenomenon of metallurgical mini-mills. *Mirovaya ekonomika i mezhdunarodnye otnosheniya.* 2014. No. 3. P. 34–45 (In Russ.).

- Green D. Continuous extrusion-forming of wire section. J. Inst. Metals. 1972. Vol. 100. P. 295–300.
- BWE Ltd Brochure. BWE Limited. URL: https:// bwe.co.uk/wp-content/uploads/2020/04/BWE-Ltd-Brochure-Website-After-Proof.pdf (accessed: 25.05.2020).
- Константинов И.Л., Сидельников С.Б. Основы технологических процессов обработки металлов давлением. Красноярск: СФУ, 2015.

Konstantinov I.L., Sidelnikov S.B. Basics of metal forming processes. Krasnoyarsk: Siberian Federal University, 2015 (In Russ.).

 Горохов Ю.В., Солопко И.В., Суслов В.П., Крылов М.А. Особенности пластического течения материала заготовки в деформационной зоне при непрерывном прессовании способом «Конформ». Цвет. металлы. 2010. No. 12. C. 69—71.

Gorokhov Yu.V., Solopko I.V., Suslov V.P., Krylov M.A. Features of the plastic current of billet material in deformation area at conform continuous extrusion. *Tsvetnye Metally.* 2010. No. 12. P. 69–71 (In Russ.).

 Шимов Г.В., Фоминых Р.В., Ефремова А.С., Ковин Д.С. Исследование траектории течения непрерывно-литой меди при прессовании способом Conform. Цвет. металлы. 2018. No. 4. C. 79—85. https://doi.org/10.17580/ tsm.2018.04.11.

Shimov G.V., Fominykh R.V., Efremova A.S., Kovin D.S. Study of flow trajectories of continuously cast copper during the Conform pressing. *Tsvetnye Metally.* 2018. No. 4. P. 79–85 (In Russ.).

21. Фоминых Р.В., Шимов Г.В., Ефремова А.С., Лямина Э.А. Экспериментальное исследование причин брака медных шин при прессовании на линии непрерывной экструзии «Conform-400». В сб.: Материалы XVIII Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов — молодых ученых (г. Екатеринбург, 21—23 нояб. 2017 г.). Екатеринбург: УрФУ, 2017. С. 47—53.

Fominykh R.V., Shimov G.V., Efremova A.S., Lyamina E.A. Experimental study of causes of refused of copper busbares while pressing on the line of continuous extrusion «Conform-400». In: Proceedings of the XVIII International scientific and technical Ural summer school for young scientists-metallurgists» (Russia, Ekaterinburg, 21–23 Nov. 2017). Ekaterinburg: Ural Federal University, 2017. P. 47–53 (In Russ.).

- Song L., Yuan Y., Yin Zh. Microstructural evolution in Cu—Mg alloy processed by conform. Int. J. Nonferr. Met. 2013. Vol. 2. No. 3. P. 100—105. http://dx.doi.org/10.4236/ ijnm.2013.23014.
- Yuan Y, Li Z., Xiao Z., Zhao Z., Yang Z. Microstructure evolution and properties of Cu—Cr alloy during continuous extrusion process. J. Alloys Compd. 2017. Vol. 703. P. 454—460. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.355.
- Li B., Li Ch., Yao X., Song B. Effects of continuous extrusion on microstructure evolution and property characteristics of brass alloy. *Adv. Mater. Res.* 2011. Vol. 189–193.
 P. 2921–2924. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.189-193.2921.
- Li B., Wei Q., Pei J.-Y., Zhao Y. Flow characteristics of brass rod during continuous extrusion. *Procedia Eng.* 2014. Vol. 81. P. 647–651. https://doi.org/10.1016/j. proeng.2014.10.054.

 Мочалин И.В., Горохов Ю.В., Беляев С.В., Губанов И.Ю. Экструдирование медных шин на установке «Конформ» с форкамерой. Цвет. металлы. 2016. No. 5. C. 75—78. https://doi.org/10.17580/tsm.2016.05.12. Mochalin I.V., Gorokhov Yu.V., Belyaev S.V., Gubanov I.Yu. Copper busbars extrusion on «Conform» installation with prechamber. Tsvetnye Metally. 2016. No. 5. P. 75—78 (In Russ.).

 Горохов Ю.В., Тимофеев В.Н., Беляев С.В. Авдулов А.А., Усков И.В., Губанов И.Ю., Авдулова Ю.С., Иванов А.Г. Прессовый узел установки Conform для непрерывного прессования цветных металлов. Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. No. 4. C. 69—75. https:// doi.org/10.17073/0021-3438-2017-4-69-75.

Gorokhov Yu.V., Timofeev V.N., Belyaev S.V., Avdulov A.A., Uskov I.V., Gubanov I.Yu., Avdulova Yu.S., Ivanov A.G. Die assembly of the Conform unit for continuous non-ferrous metal forming. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy). 2017. No. 4. P. 69–75 (In Russ.).

28. Горохов Ю.В., Тимофеев В.Н., Губанов И.Ю., Плотни-

кова Т.А., Иванов А.Г. Модернизация конструкции установки Конформ. Сборник докладов девятого международного конгресса «Цветные металлы и минералы» (г. Красноярск, 11—15 сент. 2017 г.). Красноярск: ООО «Научно-инновационный центр», 2017. С. 591—596.

Gorokhov Yu.V., Timofeev V.N., Gubanov I.Yu., Plotnikova T.A., Ivanov A.G. Modernization of the Conform installation construction. In: Book of papers of the ninth International Congress «Non-Ferrous Metals & Materials» (Russia, Krasnoyarsk, 11–15 Sept. 2017). Krasnoyarsk: Nauchnoinnovatsionnyi tsentr, 2017. P. 591–596 (In Russ.).

- Katajarinne T., Manninen T., Ramsay P. Numerical simulation of flash formation in continuous rotary extrusion of copper. J. Mater. Process. Technol. 2006. Vol. 177. No. 1–3. P. 604–607. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec. 2006.04.054.
- Yun X., You W., Zhao Y., Li B., Fan Z. Continuous extrusion and rolling forming velocity of copper strip. *Trans.* Nonferr. Met. Soc. China. 2013. Vol. 23. P. 1108–1113. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62572-8.
- Ershov A.A., Loginov Y.N. Simulation of the Conform-type pressing process by using the QFORM VX software complex. *Metallurgist*. 2018. Vol. 62. P. 207–211. https://doi. org/10.1007/s11015-018-0646-6.
- 32. Шимов Г.В., Ковин Д.С., Фоминых Р.В., Богатов А.А. Моделирование начальной стадии заполнения форкамеры при прессовании медной шины на линии непрерывной экструзии «Conform-400». В сб.: Материалы XVIII Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов — молодых ученых (г. Екатеринбург, 21—23 нояб. 2017 г.). Екатеринбург: УрФУ, 2017. С. 599—603.

Shimov G.V., Kovin D.S., Fominykh R.V., Bogatov A.A. Modeling of the initial stage of the prechamber filling while copper busbares pressing on the continuous extrusion line «Conform-400». In: *Proceedings of the XVIII International scientific and technical Ural summer school for young scientists-metallurgists*» (Russia, Ekaterinburg, 21–23 Nov. 2017). Ekaterinburg: Ural Federal University, 2017. P. 599–603 (In Russ.).

QuantorForm2019. URL: https://qform3d.com. (accessed: 26.11.2019).

34. Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов: Справочник. М.: Металлургия, 1983. Polukhin P.I., Gun G.Ya., Galkin A.M. Resistance to plastic deformation of metals and alloys: Handbook. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).

 Горохов Ю.В., Шеркунов В.Г., Довженко Н.Н., Беляев С.В., Довженко И.Н. Основы проектирования процессов непрерывного прессования металлов. Красноярск: СФУ, 2013.

Gorokhov Yu.V., Sherkunov V.G., Dovzhenko N.N., Belyaev S.V., Dovzhenko I.N. Continuous extrusion of metals: Basics of process design. Krasnoyarsk: Siberian Federal University, 2013 (In Russ.).

- 36. Колмогоров В.Л. Механика обработки металлов давлением: Учеб. для вузов. М.: Металлургия, 1986. Kolmogorov V.L. Mechanics of metal forming. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
- Hallberg H., Wallin M., Ristinmaa M. Modeling of continuous dynamic recrystallization in commercial-purity aluminum. *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. Vol. 527. No. 4–5. P. 1126–1134. https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.09.043.
- Zinoviev A.V., Koshmin A.N., Chasnikov A.Y. Effect of continuous extrusion parameters on alloy M1 round section bar microstructure and mechanical property formation. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63. P. 422–428. https://doi. org/10.1007/s11015-019-00838-3.

УДК: 669.25 : 544.4

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-49-56

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА ВОДОРОДНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Тиен Хиеп Нгуен

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

Государственный технический университет (ГТУ) им. Ле Куй Дона, г. Ханой, Вьетнам

Статья поступила в редакцию 07.09.20 г., доработана 15.10.20 г., подписана в печать 19.10.20 г.

Аннотация: Проведено изучение кинетики процесса получения нанопорошка металлического кобальта водородным восстановлением нанопорошка Со(ОН)₂ при изотермических условиях. Нанопорошок Со(ОН)₂ заранее получали химическим осаждением из водных растворов нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$ (10 мас.%) и щелочи NaOH (10 мас.%) при комнатной температуре, pH = 9 и непрерывном перемешивании. Процесс водородного восстановления нанопорошка Со(ОН), при изотермических условиях проводили в трубчатой печи в интервале температур от 270 до 310 °C. Исследование кристаллической структуры и состава порошков выполняли методом рентгенофазового анализа. Удельную поверхность образцов измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Средний размер частиц порошков рассчитывали по данным измерения величины удельной поверхности. Размерные характеристики и морфологию частиц изучали на просвечивающем (ПЭМ) и сканирующем (СЭМ) электронных микроскопах. Расчет кинетических параметров процесса водородного восстановления Co(OH)₂ при изотермических условиях проводили с помощью модели Грея-Веддингтона и уравнения Аррениуса. Установлено, что константа скорости восстановления при температуре 310 °C примерно в 1,93 раза больше, чем в случае 270 °C, - соответственно за 40 мин восстановления процесс ускоряется в 1,58 раза. Энергия активации процесса получения нанопорошка кобальта водородным восстановлением Co(OH)2 равна ~40 кДж/моль, что свидетельствует о смешанном режиме реагирования. Показано, что наночастицы кобальта, полученные водородным восстановлением его гидроксида при температуре 280 °С, представляют собой агрегаты частиц равноосной формы, размер которых достигает 100 нм, отдельные частицы соединены с несколькими соседними частицами контактными перешейками.

Ключевые слова: кинетика, нанопорошок кобальта, водородное восстановление, изотермические условия, степень превращения, константа скорости, энергия активации.

Тиен Хиеп Нгуен – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр., 4), лектор ГТУ им. Ле Куй Дона (100000, Вьетнам, г. Ханой). E-mail: htnru7@yandex.ru.

Для цитирования: *Тиен Xuen Hzyen*. Исследование кинетики процесса получения нанопорошка кобальта водородным восстановлением в изотермических условиях. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 1. С. 49–56. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-49-56.

Study on the kinetics of process for obtaining cobalt nanopowder by hydrogen reduction under isothermal conditions

Tien Hiep Nguyen

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Le Quy Don Technical University, Hanoi, Vietnam

Received 07.09.2020, revised 15.10.2020, accepted for publication 19.10.2020

Abstract: The kinetics of metallic cobalt nanopowder synthesizing by hydrogen reduction from $Co(OH)_2$ nanopowder under isothermal conditions were studied. $Co(OH)_2$ nanopowder was prepared in advance by chemical deposition from aqueous solutions of $Co(NO_3)_2$ cobalt nitrate (10 wt.%) and NaOH alkali (10 wt.%) at room temperature, pH = 9 under continuous stirring. The hydrogen reduction of $Co(OH)_2$ nanopowder under isothermal conditions was carried out in a tube furnace in the temperature range from 270 to 310 °C. The crystal structure and composition of powders was studied by X-ray phase analysis. The specific surface area of samples was measured using the BET method by low-temperature nitrogen adsorption. The average particle size of powders was determined by the measured specific surface area. Particles

size characteristics and morphology were investigated by transmission and scanning electron microscopes. Kinetic parameters of $Co(OH)_2$ hydrogen reduction under isothermal conditions were calculated using the Gray–Weddington model and Arrhenius equation. It was found that the rate constant of reduction at t = 310 °C is approximately 1.93 times higher than at 270 °C, so the process accelerates by 1.58 times for 40 min of reduction. The activation energy of cobalt nanopowder synthesizing from $Co(OH)_2$ by hydrogen reduction is ~40 kJ/mol, which indicates a mixed reaction mode. It was shown that cobalt nanoparticles obtained by the hydrogen reduction of its hydroxide at 280 °C are aggregates of equiaxed particles up to 100 nm in size where individual particles are connected to several neighboring particles by contact isthmuses.

Keywords: kinetics, cobalt nanopowder, hydrogen reduction, isothermal conditions, reduction degree, rate constant, activation energy.

Tien Hiep Nguyen – postgraduate student of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials of National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskiiy pr., 4), lecturer of Le Quy Don Technical University (100000, Vietnam, Hanoi). E-mail: htnru7@yandex.ru.

For citation: *Tien Hiep Nguyen.* Study on the kinetics of process for obtaining cobalt nanopowder by hydrogen reduction under isothermal conditions. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 1. P. 49–56 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-49-56.

Введение

В настоящее время материалы на основе кобальта, в частности наноматериалы, находят все более широкое практическое применение в разных областях науки, техники и промышленности [1—4]. Особый научный и практический интерес представляют получение и применение нанопорошка (НП) металлического Со с заданными свойствами, которые определяются, прежде всего, морфологией и дисперсностью частиц [5—8]. Получение НП кобальта осуществляется различными способами, большинство из которых характеризуются такими недостатками, как пониженная производительность и высокие затраты энергии [9—15].

Химико-металлургический метод получения НП металлов, который включает процессы химического осаждения кислородсодержащих соединений металлов и водородного восстановления полученных соединений, высокоэффективен с точки зрения экономии энергии, возможности утилизации промышленных отходов в качестве исходных сырья и регулирования размерных характеристик наночастиц (НЧ) металлов в ходе их получения [13, 15-18]. Его большим недостатком является низкая производительность в связи с малой скоростью процесса водородного восстановления в условиях выдержки при низких температурах. В то же время чрезмерное увеличение температуры восстановления не рекомендуется, поскольку это приводит к интенсивному протеканию процессов агрегации и спекания НЧ и, соответственно, формированию частиц размером вне нанометрового диапазона [19—21].

Поэтому изучение кинетики процессов получения нанопорошка Со для поиска путей их ускорения, а также установления рациональных температурно-временных режимов является важной научно-практической задачей.

В связи с вышеизложенным цель настоящей работы — получение нанопорошка кобальта, исследование свойств исходных и конечных продуктов, а также изучение кинетических характеристик процесса получения НП кобальта водородным восстановлением его гидроксида в изотермических условиях.

Материалы и методики эксперимента

Для получения нанопорошка Со использовали НП гидроксида кобальта Co(OH)₂, синтезированный химическим осаждением из водных растворов нитрата кобальта Co(NO₃)₂ (10 мас.%) и щелочи NaOH (10 мас.%) при комнатной температуре, pH = = 9 и непрерывном перемешивании. Получение гидроксида кобальта проходит по реакции

$$Co(NO_3)_2 + 2NaOH = Co(OH)_2 \downarrow + 2NaNO_3. \quad (1)$$

Контроль рН осуществляли рН-метром «Эксперт-001» (ООО «Эконикс-Эксперт», г. Москва), погрешность измерений составляла $\pm 0,03$. С помощью воронки Бюхнера полученный осадок Со(OH)₂ промывали до полной отмывки ионов растворенной соли, которую контролировали по рН раствора над осадком. Далее осадок сушили при температуре t = 40 °C в течение 48 ч, а затем высушенный гидроксид Со(OH)₂ измельчали с помощью лабораторной мельницы «Fritsch Pulverisette 2» (Германия). Полученный нанопорошок Со(OH)₂ использовали для дальнейшего исследования.

Изучение кинетики процесса восстановления НП Со(OH)₂ проводили в трубчатой печи SNOL 0,2/1250 (AB «UMEGA», Литва) в атмосфере водорода при различных температурах. В ходе процесса протекала следующая реакция:

$$Co(OH)_2 + H_2 = Co + 2H_2O.$$
 (2)

Источником водорода служил генератор водорода САМ-1 (НКТБ «РЕГНАТИС», г. Москва), относительная влажность полученного водорода не превышала 1 %. Для предотвращения возгорания на воздухе полученных порошков после восстановления проводили пассивацию их поверхности жидким азотом.

Степень превращения α (доли ед.) — отношение количества реагента, который вступил в реакцию, к его исходному количеству — рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0} \frac{M_{\rm Co(OH)_2}}{2M_{\rm OH^-}} = 2,732 \frac{m_0 - m_\tau}{m_0},\qquad(3)$$

где m_0 — исходная масса навески образца, кг; m_{τ} — масса образца через время τ , кг; M — молярная масса вещества.

Кинетика процессов получения НП Со водородным восстановлением была изучена с помощью модели «сокращающейся сферы» Грея—Веддингтона [22]. Использование этой модели позволяет рассчитать константы скорости процесса по формуле

$$k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}, \tag{4}$$

где k — константа скорости, с⁻¹; τ — время протекания реакции, с.

Расчет энергии активации (E_a , Дж/моль) проводили по экспериментальным данным, полученным в изотермических условиях, с помощью уравнения Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\frac{1}{T} + \ln A,$$
(5)

где *А* — константа, называемая предэкспоненциальным множителем; *Т* — температура, К; *R* — газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Фазовый состав порошковых образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» (ЗАО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург) в Сг K_{α} -излучении при комнатной температуре.

Величину удельной поверхности (S_{yg} , $m^2/\kappa r$) образцов измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 1200е (Quantachrome Instruments, США). Средний размер

частиц порошков вычисляли по данным измерений величины S_{va}:

$$D_{\rm cp} = \frac{6}{\rho S_{\rm yg}},\tag{6}$$

где ρ — пикнометрическая плотность, кг/м³; *D*_{cp} — средний размер частиц, м.

Размер и форму наночастиц полученных порошков исследовали на сканирующем (СЭМ) и просвечивающем (ПЭМ) электронных микроскопах — соответственно «Tescan Vega 3B» (Tescan, Чехия) и LEO 912 AB OMEGA (ПЭМ) (Carl Zeiss, Германия).

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты РФА и СЭМ-изображений для образца НП исходного гидроксида Co(OH)₂ приведены на рис. 1.

Установлено (см. рис. 1, *a*), что исследуемый образец является однофазным, содержащим только гидроксидную фазу Co(OH)₂. Анализ СЭМ-изображений (рис. 1, *б* и *в*) показал, что частицы Co(OH)₂ представляют собой пластины равноосной формы, которые склонны к образованию крупных агрегатов шаровидной формы. Удельная поверхность НП Co(OH)₂ составляет 31,7 м²/г, соответственно средний размер полученных наночастиц — $D_{cp} = 53$ нм.

С целью исследования кинетических параметров процесса восстановления НП Co(OH)₂ в изотермических условиях были получены зависимости степени превращения (α) от времени (τ) при различных температурах (рис. 2): t = 270, 280, 290,300 и 310 °C, которые находятся в интервале интенсивного протекания процесса восстановления, согласно ТГ-данным работы [6].

Из рис. 2 видно, что процесс восстановления НП Co(OH)₂ начинает сильно ускоряться в интервале температур от 280 до 310 °С. При t = 310 °С за 40 мин восстановления значение α составило 79 %, что примерно более чем в 1,58 раза выше, чем при t = 270 °С (за то же время).

Результаты расчета по уравнению (4) констант скорости (k) процесса водородного восстановления нанопорошка Co(OH)₂ при разных температурах представлены на рис. 3.

Величину константы скорости k(t) находят по тангенсу угла наклона прямой, проходящей через экспериментальные точки. В таблице приведены





Рис. 1. Рентгенограмма (*a*) и СЭМ-изображения (*б*, *в*) образца нанопорошка исходного $Co(OH)_2$ **Fig. 1.** *X*-ray pattern (*a*) и and SEM images (*б*, *в*) of the initial $Co(OH)_2$ nanopowder sample



Рис. 2. Зависимость степени превращения (α) от времени восстановления (τ) при различных температурах

Fig. 2. Dependence of (α) reduction degree on (τ) reduction time at different temperatures



Рис. 3. Расчет констант скорости процесса водородного восстановления нанопорошка Co(OH)₂ при различных температурах

Fig. 3. Calculation of $Co(OH)_2$ nanopowder hydrogen reduction rate constants at different temperatures

рассчитанные значения степени превращения (α) и константы скорости (*k*) при различных температурах восстановления.

Из данных таблицы видно, что константа скорости восстановления при t = 310 °C в ~1,93 раза выше значения, полученного при t = 270 °C, — соответственно за 40 мин восстановления процесс ускоряется в 1,58 раза (см. рис. 2).

Для определения энергии активации (E_a) процесса восстановления НП Co(OH)₂ в изотермических условиях были построены графики зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры (рис. 4) по уравнению Аррениуса (5).

Значения степени превращения α и константы скорости k

Reduction degree α and k rate constant values

7) (11)	α, доли ед., при <i>t</i> , °С								
ч, мин	270	280	290	300	310				
10	0,06	0,08	0,07	0,09	0,10				
20	0,25	0,28	0,33	0,35	0,38				
30	0,38	0,50	0,55	0,57	0,63				
40	0,50	0,66	0,69	0,75	0,79				
$k \cdot 10^4, c^{-1}$									
	0,8056	1,1455	1,2599	1,3968	1,5543				



Рис. 4. Расчет энергии активации в координатах уравнения Аррениуса Fig. 4. Activation energy calculation in Arrhenius equation coordinates

Величина Е_а процесса водородного восстановления НП Со(ОН)₂, вычисленная по данным рис. 4, составила ~40 кДж/моль. Сравнением рассчитанной E_a с ее предельными значениями, приведенными в литературе [23], можно подтвердить, что процесс протекает в смешанном режиме реагирования. В этом случае кинетика общего процесса восстановления НП Со(ОН)2 лимитируется как кинетикой химической реакции, так и кинетикой диффузии — соответственно, целесообразным путем ускорения процесса является повышение температуры либо устранение диффузионного слоя продукта восстановления путем интенсивного перемешивания. Тем не менее восстановление при высоких температурах может приводить к интенсивному протеканию процессов агрегирования и спекания образуемых частиц металлического кобальта, что ухудшает качество продукта НП Со. Поэтому для проведения процесса водородного восстановления была выбрана температура, соответствующая максимальной удельной скорости восстановления $t = 280 \ ^{\circ}C \ [6].$

В следующей части работы были исследованы свойства полученного нанопорошка при восстановлении НП Co(OH)₂ при t = 280 °C и времени выдержки 3 ч (рис. 5).

В результате РФА продукта восстановления (рис. 5, *a*) установлено, что исследуемый образец является однофазным, состоящим только из частиц металлического кобальта с ГПУ кристаллической решеткой.

Анализ ПЭМ- и СЭМ-изображений (рис. 5, б и в) показал, что восстановленные нанопорошки кобальта представляют собой агрегаты частиц равноосной формы, размер которых достигает 100 нм. На СЭМ-фотографиях хорошо заметно, что отдельные частицы соединены с несколькими соседними частицами контактными перешейками. Результаты измерения удельной поверхности НП Со хорошо согласуются с результатами микроскопического анализа. Удельная поверхность исследуемого образца составила $S_{yg} = 9.8 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует величине среднего размера наночастиц кобальта $D_{cp} = 69$ нм. Установлено, что в ходе восстановления процессы спекания и агрегирования образованных металлических НЧ приводят к значительному уменьшению величины $S_{\rm va}$ конечного продукта по сравнению с исходным материалом (от 31,7 м²/г у НП Со(ОН)₂ до 9,8 м²/г у НП Со).





Fig. 5. X-ray pattern (a), TEM (δ) and SEM (e) images of Co(OH)₂ nanopowder reduction product at t = 280 °C

Заключение

Изучены кинетические характеристики процесса получения нанопорошка кобальта водородным восстановлением его гидроксида в изотермических условиях при температурах от 270 до 310 °C. Установлено, что константа скорости восстановления при t = 310 °C в ~1,93 раза больше, чем при t == 270 °C, а следовательно, за 40 мин восстановления процесс ускоряется в 1,58 раза.

Величина энергии активации процесса восстановления НП Co(OH)₂ составила ~40 кДж/моль, что свидетельствует о смешанном режиме реагирования. В этом случае кинетика общего процесса восстановления НП Co(OH)₂ лимитируется как кинетикой химической реакции, так и кинетикой диффузии, поэтому целесообразным путем ускорения процесса является либо повышение температуры, либо устранение диффузионного слоя продукта восстановления путем интенсивного перемешивания.

Выявлено, что нанопорошки кобальта, полученные водородным восстановлением его гидроксида при t = 280 °C, представляют собой агрегаты частиц равноосной формы, размер которых достигает 100 нм. При этом хорошо заметно, что отдельные частицы соединены с несколькими соседними частицами контактными перешейками.

Литература/References

- Bhushan B. (Ed.). Springer handbook of nanotechnology.
 4th ed. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2017.
- Чернышова О.В., Канагатов Д.К., Дробот Д.В. Получение никель-кобальтового концентрата при переработке ренийсодержащего жаропрочного сплава. Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. No. 6. С. 42—48.

Chernyshova O.V., Kanagatov D.K., Drobot D.V. Nickelcobalt concentrate production under the processing of rhenium-containing high-temperature alloy. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy).* 2016. No. 6. P. 42–48 (In Russ.).

- Zeng M., Liu Y., Zhao F., Nie K., Han N., Wang X., Huang W., Song X., Zhong J., Li Y. Metallic cobalt nanoparticles encapsulated in nitrogen-enriched graphene shells: its bifunctional electrocatalysis and application in zinc-air batteries. Adv. Funct. Mater. 2016. Vol. 26 (24). P. 4397–4404.
- Nguyen V.M., Khanna R., Konyukhov Y., Nguyen T.H., Burmistrov I., Levina V., Golov I., Karunakaran G. Spark plasma sintering of cobalt powders in conjunction with high energy mechanical treatment and nanomodification. *Processes*. 2020. Vol. 8 (5). Art. 627.
- Лапсина П.В., Додонов В.Г., Пугачев В.М., Кагакин Е.И. Получение ультрадисперсного кобальта восстановлением кристаллического карбоната кобальта. Вестн. Кемеров. гос. ун-та. 2012. Т. 4. No. 1. С. 267—271. Lapsina P.V., Dodonov V.G., Pugachev V.M., Kagakin E.I. Obtaining ultrafine cobalt by reduction of crystalline cobalt carbonate. Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta. 2012. Vol. 4. No. 1. P. 267—271 (In Russ.).
- Kolesnikov E., Levina V., Godymchuk A., Kuznetsov D., Polushin N. Synthesis of cobalt nanopowder using surfactants of different nature. Adv. Mater. Res. 2015. Vol. 1085. P. 7–11.
- Wang Y., Nie Y., Ding W., Chen S.G., Xiong K., Qi X.Q., Zhang Y., Wang J., Wei Z.D. Unification of catalytic oxygen reduction and hydrogen evolution reactions: highly dispersive Co nanoparticles encapsulated inside Co and nitrogen co-doped carbon. *ChemComm.* 2015. Vol. 51 (43). P. 8942–8945.
- Farkaš B., Santos-Carballal D., Cadi-Essadek A., De Leeuw N.H. A DFT + U study of the oxidation of cobalt nanoparticles: Implications for biomedical applications. Materialia. 2019. Vol. 7. Art. 100381.
- Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A.H., Kalaskar M.G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2019. Vol. 53. Art. 101174.
- Yanilkin VV., Nasretdinova G.R., Osin Y.N., Salnikov VV. Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution. *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 168. P. 82–88.
- 11. Ansari S.M., Bhor R.D., Pai K.R., Sen D., Mazumder S., Ghosh K., Kolekar Y.D., Ramana C.V. Cobalt nanoparticles for biomedical applications: Facile synthesis, physiochemical characterization, cytotoxicity behavior and

biocompatibility. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 414. P. 171–187.

- Seong G., Takami S., Arita T., Minami K., Hojo D., Yavari A.R., Adschiri T. Supercritical hydrothermal synthesis of metallic cobalt nanoparticles and its thermodynamic analysis. J. Supercrit. Fluids. 2011. Vol. 60. P. 113–120.
- Нгуен Т.Х., Конюхов Ю.В., Нгуен В.М., Левина В.В., Карпенков Д.Ю. Магнитные свойства нанопорошков Fe, Co, Ni, полученных химико-металлургическим методом. Тезисы XXII Междунар. конф. по постоянным магнитам (Суздаль, 23—27 сент. 2019). М.: Изд. дом «Графит», 2019. С. 104—105.

Nguyen T.H., Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Levina V.V., Karpenkov D.Yu. Magnetic properties of Fe, Co, Ni nanopowders produced by chemical-metallurgy method. In: Theses of XXII-th Intern. conf. on permanent magnets (Suzdal, 23–27 Sept. 2019). Moscow: Grafit, 2019. P. 104–105 (In Russ.).

14. Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И. Исследование влияния электромагнитного поля и энергомеханической обработки на процесс получения наноразмерных порошков металлического кобальта восстановлением водородом. Изв. вузов. Черн. металлургия. 2018. Т. 61. No. 2. С. 96—101.

Nguyen V.M., Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I. Investigation of the influence of the electromagnetic field and energy-mechanical treatment on the process of obtaining nanosized powders of metallic cobalt by hydrogen reduction. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2018. Vol. 61. No. 2. P. 96–101 (In Russ.).

 Неуен Т.Х., Неуен В.М. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность нанопорошков железа, кобальта и никеля. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. No. 1. C. 22-28.

Nguyen T.H., Nguyen V.M. The effect of surfactants on the particle size of iron, cobalt and nickel nanopowders. Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings). 2020. No. 1. P. 22– 28 (In Russ.).

- Колесников А.С. Термодинамическое моделирование восстановления кремния, железа и отгонки цинка, свинца в системах цинколигонитовая руда—углерод. Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. No. 5. С. 11—15.
 - Kolesnikov A.S. Thermodynamic simulation of silicon, iron reduction and rundown of zink, lead in systems of zink-limonite ore-carbon. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy).* 2014. No. 5. P. 11–15 (In Russ.)

- Шуров Н.И., Храмов А.П., Зайков Ю.П., Ковров В.А., Суздальцев А.В. О механизме восстановления оксидов в расплавах хлорида кальция. Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. No. 2. С. 14—19. Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Kovrov V.A., Suzdal'tsev A.V. Reduction mechanism of oxides in calcium chloride melts. Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy). 2015. No. 2. P. 14—19 (In Russ.).
- Лямкин С.А., Селиванов Е.Н., Семенова Н.С. Расчет скорости восстановления меди, никеля и кобальта из оксидных расплавов монооксидом углерода. Известия вузов. Цветная металлургия. 2014. No. 2. С. 26—29.

Lyamkin S.A., Selivanov E.N., Semyonova N.S. Calculation of copper, nickel, and cobalt reduction rate with carbon monoxide out of oxide melts. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy).* 2014. No. 2. P. 26-29. (In Russ.).

 Конюхов Ю.В., Нгуен В.М., Рыжонков Д.И. Кинетические закономерности процессов водородного восстановления нанопорошка α-Fe₂O₃ при энергомеханической обработке в электромагнитном поле. Физика и химия обраб. материалов. 2018. No. 1. С. 66—74.

Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Ryzhonkov D.I. Kinetics of reduction of α -Fe₂O₃ nanopowder with hydrogen under power mechanical treatment in an electromagnetic field. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10 (3). P. 706–712.

- Ryzhonkov D.I., Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M. Kinetic regularities and mechanisms of hydrogen reduction of nanosized oxide materials in thin layers. Nanotechnol. Russia. 2017. Vol. 12 (11–12). P. 620–626.
- Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989. *Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V.* Theory of metallurgical processes. Moscow: Metallurgiya, 1989 (In Russ.).
- Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. Томск: Издательство ТПУ, 2008. Kolpakova N.A., Romanenko S.V., Kolpakov V.A. Colletion

of problems in chemical kinetics. Tomsk: Izd-vo TPU, 2008 (In Russ.).

23. *Schmalzried H*. Chemical Kinetics of Solids. Weinheim: VCH, 1995.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-57-65

СОВМЕСТНОЕ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИТАНА И РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ V ГРУППЫ

© 2021 г. В.Ф. Балакирев, Т.В. Осинкина, С.А. Красиков, Е.М. Жилина, Л.Б. Ведмидь, С.В. Жидовинова

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия

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

Статья поступила в редакцию 20.01.20 г., доработана 23.09.20 г., подписана в печать 28.09.20 г.

Аннотация: Изучены особенности фазообразования при совместном алюминотермическом восстановлении титана, ниобия, тантала, ванадия из их оксидов с использованием методов термодинамического моделирования, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Применение компьютерного термодинамического моделирования позволило прогнозировать в металлотермическом процессе оптимальные температурные условия, состав и соотношение реагентов в шихтах, поведение элементов и последовательность формирования фаз. Для выявления кинетической и термохимической составляющих процесса термодинамические расчеты были дополнены дифференциально-термическими исследованиями с помощью метода совмещенной сканирующей калориметрии. Анализ теоретических и экспериментальных данных позволил установить, что взаимодействие алюминия с диоксидом титана протекает через стадию образования монооксида титана и характеризуется, в зависимости от соотношения в шихтах Al и TiO₂, формированием интерметаллических соединений Ti_xAl_v различного состава (TiAl₃, TiAl, Ti₂Al). При частичной замене диоксида титана на оксиды ниобия, тантала и ванадия металлотермический процесс при взаимодействиях в системах $Al-TiO_2-Nb_2O_5$, $Al-TiO_2-Ta_2O_5$ и $Al-TiO_2-V_2O_5$ имеет аналогичный характер, вступает в активную фазу после появления жидкого алюминия, сопровождается экзотермическими эффектами и характеризуется приоритетным образованием алюминидов титана и двойных и тройных интерметаллических соединений алюминия с редкими тугоплавкими металлами V группы – AlNb₃, Al₃Nb, Al₃Ta, Al₃(Ti_{1-x}, Ta_x), Al₃(Ti_{0,8}, V_{0,2}). Совместное превращение диоксида титана и пентаоксидов редких тугоплавких металлов в процессе восстановления осуществляется через последовательные и параллельные стадии образования простых и сложных оксидов элементов с низкими степенями окисления.

Ключевые слова: фазообразование, алюминотермическое восстановление, титановые сплавы, редкие металлы, интерметаллические соединения.

Балакирев В.Ф. – советник РАН, чл.-кор. РАН, докт. хим. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН

(620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). E-mail: vfbal@mail.ru.

Осинкина Т.В. – аспирант, мл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. E-mail: cool-ezhk@yandex.ru.

Красиков С.А. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН, проф. Уральского гос. горного университета

(620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30). E-mail: sankr@mail.ru.

Жилина Е.М. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. E-mail: ezhilina@bk.ru.

Ведмидь Л.Б. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН, ст. науч. сотр. УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: elarisa100@mail.ru.

Жидовинова С.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. E-mail: zhysv@yandex.ru.

Для цитирования: Балакирев В.Ф., Осинкина Т.В., Красиков С.А., Жилина Е.М., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В. Совместное металлотермическое восстановление титана и редких тугоплавких металлов V группы. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 1. C. 57–65. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-57-65.

Joint metallothermic reduction of titanium and rare refractory metals of V group

V.F. Balakirev, T.V. Osinkina, S.A. Krasikov, E.M. Zhilina, L.B. Vedmid', S.V. Zhidovinova

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Ekaterinburg, Russia

Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia

Ural Federal University (UrFU), Ekaterinburg, Russia

Received 20.01.2020, revised 23.09.2020, accepted for publication 28.09.2020

Abstract: The features of phase formation during the joint aluminothermic reduction of titanium, niobium, tantalum, vanadium from their oxides using methods of thermodynamic modeling, differential thermal and X-ray phase analysis were studied. Computer thermodynamic

Известия вузов. Цветная металлургия • Т. 27 • № 1 • 2021

modeling made it possible to predict the optimal temperature conditions in the metallothermic process, composition and ratio of reagents in the charge, behavior of elements and sequence of phase formation. Thermodynamic calculations were supplemented by differential thermal studies using the combined scanning calorimetry method to identify the kinetic and thermochemical components of the process. An analysis of theoretical and experimental data allowed us to establish that the interaction of aluminum with titanium dioxide proceeds through the stage of titanium monoxide formation and features by the formation of Ti_xAl_y intermetallic compounds of various compositions (TiAl₃, TiAl, Ti₂Al) depending on the Al and TiO₂ ratio in the charge. When titanium dioxide is partially replaced by niobium, tantalum and vanadium oxides, the metallothermic process during interactions in the Al–TiO₂–Nb₂O₅, Al–TiO₂–Ta₂O₅ and Al–TiO₂–V₂O₅ systems has a similar nature, enters the active phase once liquid aluminum appears, is accompanied by exothermic effects and features by the priority formation of titanium aluminides and binary and ternary intermetallic aluminum compounds with Group 5 rare refractory metals – AlNb₃, Al₃Nb, Al₃Ta, Al₃(Ti_{1-x}, Ta_x), Al₃(Ti_{0,8}V_{0,2}). The joint conversion of titanium dioxide and rare refractory metal pentoxides during the reduction process is carried out through sequential and parallel stages of the formation of simple and complex element oxides with low oxidation states.

Keywords: phase formation, aluminothermic reduction, titanium alloys, rare metals, intermetallic compounds.

Balakirev V.F. – advisor of the Russian Academy of Sciences (RAS), corresponding member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), chief researcher of the Institute of Metallurgy of the Ural Branch (UrB) of the RAS (620016, Russia, Ekaterinburg, Amundsena str., 101).

E-mail: vfbal@mail.ru.

Osinkina T.V. – postgraduate student, junior researcher of the Institute of Metallurgy of the UrB RAS. E-mail: cool-ezhk@yandex.ru.

Krasikov S.A. – Dr. Sci. (Eng.), chief researcher of the Institute of Metallurgy of the UrB RAS, prof. of the Ural State Mining University (620144, Russia, Ekaterinburg, Kuibysheva str., 30). E-mail: sankr@mail.ru.

Zhilina E.M. – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of the Institute of Metallurgy of the UrB RAS. E-mail: ezhilina@bk.ru.

Vedmid' L.B. – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of the Institute of Metallurgy of the UrB RAS, senior researcher of the Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: elarisa100@mail.ru.

Zhidovinova S.V. – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of the Institute of Metallurgy of the UrB RAS. E-mail: zhysv@yandex.ru.

For citation: *Balakirev V.F., Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V.* Joint metallothermic reduction of titanium and rare refractory metals of V group. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 1. P. 57–65 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-57-65.

Введение

Макромеханизм процессов восстановления металлов из их оксидов газообразными и углеродсодержащими восстановителями в свое время был представлен в «адсорбционно-каталитической теории восстановления окислов металлов», разработанной научной школой под руководством чл.-кор. АН СССР Г.И. Чуфарова [1, 2]. Использование металлотермических восстановителей, а также комплексное восстановление сложных полиметаллических оксидов имеют некоторые особенности, но подчиняются закономерностям адсорбционно-каталитической теории, которая остается по-прежнему актуальной [3].

Металлические композиции на основе системы Al—Ti обладают уникальными теплофизическими [4, 5] и структурными [6—13] характеристиками и востребованы в качестве конструкционных материалов для авиа- и ракетной техники (например, деталей газотурбинных двигателей), могут использоваться как защитные покрытия, характеризу-

ющиеся высокими механическими и антикоррозионными свойствами, а также как лигатуры для производства специальных алюминиевых и титановых сплавов. Известны методы металлотермического восстановления титана [14] и других металлов (например, Zr, Nb, Ta, Mo, Ni, V) из оксидных соединений, среди которых применяются процессы как с использованием только тепла экзотермических реакций [15, 16], так и с дополнительным подводом электрической энергии [17-21]. При получении сплавов с содержанием Ті более 40 % последний способ представляется перспективным, так как позволяет исключить применение в шихтах необходимых для поддержания теплового режима процесса дорогостоящих и экологически вредных тепловых добавок.

Для успешной реализации металлотермического процесса требуются данные о последовательности образования металлических и оксидных соединений и целесообразности использования того или иного восстановителя. В выполненных ранее исследованиях рассмотрены особенности фазообразования при алюминотермическом получении сплавов Al—Ti [18, 19] и Al—Zr [19], Al—Ti—Ni и Al—Ti—Ni—Mo [20], Al—Ti—Zr [21] и Al—Nb—Ta [22]. Было выявлено, что алюминотермическое восстановление титана из его диоксида при температурах более 1000 °С протекает через стадию образования монооксида титана [19—21] и характеризуется, в зависимости от соотношения Al и TiO₂, образованием интерметаллидов Ti_xAl_y (TiAl₃, TiAl, Ti₂Al).

Совместное восстановление титана с никелем и молибденом [20] и цирконием [21] при взаимодействии алюминия со смесями TiO_2 —NiO, TiO_2 — MoO₂, TiO_2 —NiO—MoO₂, ZrO_2 —TiO₂ характеризовалось образованием интерметаллидов Ni₃Ti, MoNi₄, NiAl, TiAl, Al₃Ti, Al₃Ni₂, NiAl₃, Al₆MoTi, ZrAl₂, Al₃Zr. При этом извлечение Ni, Mo и Ti в металлическую фазу составляло более 90 %. В настоящей статье представлены данные физико-химических исследований фазообразования при взаимодействии алюминия с бинарными смесями диоксида титана и оксидов редких тугоплавких металлов V группы: TiO_2 —Nb₂O₅, TiO_2 —Ta₂O₅ и TiO_2 —V₂O₅.

Методика проведения исследований

Возможность осуществления совместного алюминотермического восстановления металлов из оксидов оценивалась при использовании термодинамического моделирования (TM) с помощью программного пакета HSC-8 [23], работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы. В металлотермических процессах температурные изменения в интервале от 100 до 1500 °С не существенно влияют на вероятность протекания реакций [17-21]. Поэтому выполненное ТМ было направлено на выявление зависимостей образования соединений от изменения расхода алюминия по отношению к массе оксидных смесей в диапазоне от 0 до 80 % для t = 1450 °С и общего давления 1 атм.

Металлотермический процесс, как правило, имеет многостадийный характер. Для определения стадий формирования фаз, подбора оптимальных условий восстановления термодинамические расчеты были дополнены дифференциально-термическими исследованиями (ДТА) с применением метода совмещенной сканирующей калориметрии, где учитывались кинетическая и термохимическая составляющие процесса. При проведении экспериментов ДТА использовался синхронный термоанализатор «STA 449F3 Jupiter» (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия), позволяющий проводить термогравиметрические (ТГ) и калориметрические (ДСК) исследования на одном образце в идентичных условиях. Измерения выполнялись в тиглях из Al_2O_3 с крышками в токе аргона, расход газа составлял 30 мл/мин. Нагрев шихт от комнатной температуры до 1450 °С осуществлялся со скоростью 5°/мин. В экспериментах применяли навески с массой 30—50 мг.

Полученные после ДТА образцы продуктов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифракционная картина фиксировалась с помощью дифрактометра XRD 7000 (Shimadzu, Япония) с автоматическим программным управлением. По относительной интенсивности линий различных фаз оценивалось их количественное соотношение. Расшифровка дифрактограмм выполнялась с использованием литературных данных, а также карточек JCPDS (International Centre for Diffraction Data) и ASTM (American Society for Testing and Materials).

Результаты и их обсуждение

Термодинамический анализ взаимодействий в смеси Al—12,1TiO₂—40,2Nb₂O₅ (мас.%) при изменении расхода Al-восстановителя показал, что ниобий и титан могут практически полностью перейти в металлическую фазу в виде металлического ниобия или алюминидов Al₃Ti, Nb₂Al, Nb₃Al, TiAl (рис. 1, *a*). При расходе алюминия менее 30 % предпочтительнее образование алюминидов ниобия, чем алюминидов титана. Как видно из рис. 1, *б*, восстановление ниобия и титана происходит через образование их оксидов низшей валентности — NbO₂, NbO и TiO соответственно.

Результаты дифференциально-термического анализа (рис. 2) выявили эндотермический эффект с пиком при температуре 664 °С на кривой ДСК, что свидетельствует о плавлении алюминия. С ростом температуры на кривой ТГ, видимо за счет окисления алюминия кислородом газовой атмосферы, зафиксировано увеличение массы образца. При температуре 1073 °С начинается образование



Рис. 1. Зависимость равновесного состава металлической (*a*) и оксидной (*б*) фаз от расхода восстановителя – алюминия при его взаимодействии со смесью 12,1TiO₂-40,2Nb₂O₅ при *t* = 1450 °C

Fig. 1. Dependence of equilibrium composition of metal (*a*) and oxide (δ) phases on the consumption of aluminum as a reducing agent at its interaction with the mixture 12,1TiO₂-40,2Nb₂O₅ at *t* = 1450 °C



Рис. 2. Кривые ТГ и ДСК при нагреве шихты состава $12,1TiO_2-40,2Nb_2O_5-47,7A1$ (мас.%) со скоростью 5°/мин в атмосфере аргона Fig. 2. TG and DSC curves at $12.1TiO_2-40.2Nb_2O_5-47.7A1$ (wt.%) charge heating at a rate of 5°/min in argon atmosphere



Рис. 3. Дифрактограмма продуктов восстановления шихты состава 12,1TiO₂-40,2Nb₂O₅-47,7A1 (мас.%) *I* – Al₃Nb, *2* – AlNb₃, *3* – Al₂O₃, *4* – Nb₂O₅, *5* – TiO₂, *6* – Al₃Ti

Fig. 3. XRD pattern of $12.1TiO_2-40.2Nb_2O_5-47.7A1$ (wt.%) charge reduction products

 $1 - Al_3Nb$, $2 - AlNb_3$, $3 - Al_2O_3$, $4 - Nb_2O_5$, $5 - TiO_2$, $6 - Al_3Ti$

интерметаллидов, проявляющееся на кривой ДСК как сочетание экзотермических эффектов для разных соединений в диапазоне $t = 1070 \div 1300$ °C. По результатам РФА (рис. 3), в продуктах эксперимента обнаружены алюминиды ниобия и титана: AlNb₃, Al₃Nb, Al₃Ti, а также оксиды алюминия, титана [24] и ниобия. Вследствие относительно низкого содержания в исходной шихте диоксида титана, в условиях эксперимента образование алюминидов титана происходит в незначительном количестве. Фиксация на дифрактограммах только рефлексов TiO₂ и Nb₂O₅ может свидетельствовать о больших скоростях превращения промежуточных оксидов титана и ниобия (например, TiO, NbO, NbO₂) до металлов с нулевой степенью окисления.

Замена в шихте пентаоксида ниобия на пентаоксид тантала в соотношении $22,5 \text{TiO}_2$ — $34,5 \text{Ta}_2 \text{O}_5$ —43,0 Al, согласно термодинамическим расчетам (рис. 4, *a*), должна приводить к образованию алюминидов титана (Al₃Ti) и тантала (Al₃Ta). Восстановление титана и тантала происходит через образование их оксидов (рис. 4, *б*) с низшими степенями окисления элементов — TiO и TaO соответственно.

По данным термического анализа (рис. 5), в температурном диапазоне 900—1050 °С на кривой ДСК зафиксирован экзотермический эффект с пиком при t = 1010 °С. Вероятно, это свя-



Рис. 4. Зависимость равновесного состава металлической (*a*) оксидной (*б*) фаз от расхода восстановителя — алюминия при его взаимодействии со смесью $22,5TiO_2-34,5Ta_2O_5$ при t = 1450 °C

Fig. 4. Dependence of equilibrium composition of metal (*a*) and oxide (δ) phases on the consumption of aluminum as a reducing agent at its interaction with the mixture 22,5TiO₂-34,5Ta₂O₅ at *t* = 1450 °C





Fig. 5. TG and DSC curves at $22.5TiO_2-34.5Ta_2O_5-43.0A1$ (wt.%) charge heating at a rate of 5°/min in argon flow



Рис. 6. Дифрактограмма продуктов после нагрева смеси 22,5 TiO_2 -34,5 Ta_2O_5 -43,0Al (мас.%) до t = 1450 °C $I - Al_3(Ti_{1-x}Ta_x), 2 - Al_2O_3, 3 - TaO, 4 - TiO_2$

Fig. 6. XRD pattern of products after 22.5TiO₂-34.5Ta₂O₅-43.0Al (wt.%) mixture heating to t = 1450 °C $I - Al_3(Ti_{1-x}Ta_x), 2 - Al_2O_3, 3$ -TaO, $4 - TiO_2$

зано с формированием обогащенной танталом матрицы интерметаллида Al—Ti в виде (рис. 6) твердого раствора Al₃(Ti_{1-x}, Ta_x), что согласуется с данными термодинамического моделирования (см. рис. 4, δ). Восстановление тантала, по данным РФА, согласуется с результатами термодинамического моделирования и протекает через стадию образования его монооксида TaO (рис. 6). Существенный рост массы опытного образца с повышением температуры более 850 °C, очевидно, объясняется окислением жидкого алюминия.

Снижение содержания пентаоксида тантала Ta_2O_5 в шихте с 34,5 до 6 % при термодинамической оценке взаимодействия компонентов не отразилось на полноте восстановления металлов и образовании алюминидов Al₃Ti, TiAl и Al₃Ta (рис. 7, *a*). Оксидная фаза (рис. 7, *б*) характеризовалась присутствием Al₂O₃ и оксидов титана и тантала различной валентности.

Экспериментальное изучение взаимодействия в смеси 44Al—50TiO₂—6Ta₂O₅ (мас.%) методом ДТА (рис. 8) показало, что процесс восстановления протекает через ряд стадий восстановления металлов из их оксидов и характеризуется на кривой ДСК несколькими экзотермическими эффектами с пиковыми температурами 885,9 и 1312 °C. Значительный прирост массы при t > 850 °C, очевидно, связан с преимущественным окислением алюминия. Рентгенофазовый анализ (рис. 9) выявил в продуктах ДТА присутствие обогащенного титаном тройного интерметаллида Al₃(Ti_{1-x}, Ta_x),



Рис. 7. Зависимость равновесного состава металлической (*a*) и оксидной (б) фаз от расхода восстановителя — алюминия при его взаимодействии со смесью 50TiO₂—6Ta₂O₅ при *t* = 1450 °C

Fig. 7. Dependence of equilibrium composition of metal (*a*) and oxide (δ) phases on the consumption of aluminum as a reducing agent at its interaction with the mixture 50TiO₂-6Ta₂O₅ at *t* = 1450 °C



Рис. 8. Кривые ТГ и ДСК при нагреве шихты состава $44A1-50TiO_2-6Ta_2O_5$ (мас.%) со скоростью 5°/мин в токе аргона

Fig. 8. TG and DSC curves at $44A1-50TiO_2-6Ta_2O_5$ (wt.%) charge heating at a rate of 5°/min in argon flow



Рис. 9. Дифрактограммы продуктов восстановления шихты 44Al-50TiO₂-6Ta₂O₅ (мас.%) $1 - Al_2O_3$; $2 - TiO_2$; 3 - Al; $4 - Al_3(Ti_{1-x}Ta_x)$; $5 - Ta_2O_5$ Fig. 9. XRD pattern of 44Al-50TiO₂-6Ta₂O₅ (wt.%) charge reduction products $1 - Al_2O_3$; $2 - TiO_2$; 3 - Al; $4 - Al_3(Ti_{1-x}Ta_x)$; $5 - Ta_2O_5$

а также оксидов алюминия, титана и тантала. Отсутствие рефлексов низших оксидов Ті и Та, очевидно, свидетельствует о больших скоростях превращения ТіО до металлической формы и, возможно, малом количестве образующихся ТаО или TaO₂.

Термодинамическая оценка взаимодействия в смесях $Al = 50TiO_2 = 6V_2O_5$ (рис. 10, *a*) указывает на преимущественное образование алюминида AlTi и возможное формирование интерметаллида Al_3V . Оксидная фаза (рис. 10, *б*) характеризовалась присутствием оксида алюминия и оксидов титана и ванадия различной валентности.

Данные ДТА (рис. 11) указывают на многостадийный процесс при совместном восстановлении титана и ванадия алюминием с проявлением большого экзотермического эффекта при t == 1400 °C. Согласно результатам РФА (рис. 12), это может быть связано с образованием сложного оксида (Ti_{0,7}V_{0,3})₂O₃ и интерметаллида Al₃(Ti_{0,8}V_{0,2}). Обнаруженные на дифрактограмме рефлексы свидетельствуют о восстановлении титана и ванадия через стадию образования оксидов с низшими степенями окисления элементов. Заметное увеличение массы образцов, начинающееся при температурах более 700 °C, как и в случае с системами, содержащими ниобий и тантал, очевидно, связано



Рис. 10. Зависимость равновесного состава металлической (*a*) и оксидной (*б*) фаз от расхода восстановителя — алюминия при его взаимодействии со смесью $50 \text{TiO}_2 - 6 \text{V}_2 \text{O}_5$ при *t* = 1450 °C

Fig. 10. Dependence of equilibrium composition of metal (*a*) and oxide (δ) phases on the consumption of aluminum as a reducing agent at its interaction with the mixture 50TiO₂-6V₂O₅ at *t* = 1450 °C





Fig. 11. TG and DSC curves at $44Al-50TiO_2-6V_2O_5$ (wt.%) charge heating at a rate of 5°/min in argon atmosphere



Рис. 12. Дифрактограмма продуктов восстановления шихты 44A1–50TiO₂–6V₂O₅ *1* – Al₂O₃, *2* – (Ti_{0,7}V_{0,3})₂O₃, *3* – TiO₂, *4* – Al₃Ti_{0,8}V_{0,2}

Fig. 12. XRD pattern of $44A1-50TiO_2-6V_2O_5$ charge reduction products

 $1 - Al_2O_3, 2 - (Ti_{0.7}V_{0.3})_2O_3, 3 - TiO_2, 4 - Al_3Ti_{0.8}V_{0.2}$

с активным окислением алюминия кислородом газовой атмосферы, что и подтверждается данными РФА.

Заключение

Поведение ниобия, тантала и ванадия при взаимодействиях в системах Al—TiO₂—Nb₂O₅, Al— TiO₂—Ta₂O₅ и Al—TiO₂—V₂O₅ имеет аналогичный характер и сопровождается приоритетным образованием бинарных (Al₃Nb, AlNb₃, Al₃Ta, Al₃V) и тройных (Al₃(Ti_{1-x}, Ta_x) и Al₃(Ti_{0,8}V_{0,2})) алюминидов. Совместное алюминотермическое восстановление титана как с ниобием, так и с танталом и ванадием протекает через стадию образования промежуточных соединений — оксидов Ti, Nb, Ta, V с низкими степенями окисления элементов и характеризуется большими скоростями превращения этих оксидов до металлической формы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН с привлечением оборудования ЦКП «Урал-М».

Acknowledgments: The research was conducted as part of the government task to the Institute of Metallurgy of the RAS Ural Branch using the equipment of the Ural-M Common Use Center.

Литература/References

 Чуфаров Г.И., Татиевская Е.П. Адсорбционно-каталитическая теория восстановления окислов металлов. В сб.: Проблемы металлургии. Под ред. А.Н. Самарина. М.: АН СССР, 1953. С. 15—32. Chufarov G.I., Tatievskaya E.P. Adsorption-catalytic

theory of metal oxides reduction. In: *Problemy metallurgii*. Ed. A.N. Samarin. Moscow: AN SSSR, 1953. P. 15–32 (In Russ.).

 Чуфаров Г.И., Татиевская Е.П. Механизм и кинетика восстановления окислов металлов. В сб.: Физико-химические основы доменного процесса и современная практика производства чугуна. Под ред. В.В. Михайлова. Свердловск: ГНТИ по черной и цветной металлургии, 1956. С. 21—64.

Chufarov G.I., Tatievskaya E.P. Mechanism and kinetics of metal oxides reduction. In: *Physicochemical foundations of the blast furnace process and modern practice of cast iron production.* Ed. V.V. Mikhailov. Sverdlovsk: GNTI po chernoi and tsvetnoi metallurgii, 1956. P. 21–64 (In Russ.).

- Крутилин А.Н., Кухарчук М.Н., Сычева О.А. Твердофазное восстановление оксидов железа углеродом. Литье и металлургия. 2012. No. 2. С. 11—16. Krutilin A.N., Kukharchuk M.N., Sycheva O.A. Solid phase recovery of iron oxides by carbon. Lit'e i metallurgiya. 2012. No. 2. P. 11—16 (In Russ.).
- Egry I., Brooks R., Holland-Moritz D., Novakovich R., Matsushita T., Ricci E., Seetharaman S., Wunderlich R., Jarvis D. Thermophysical properties of γ-titanium aluminide: The European IMPRESS Project. Int. J. Thermophys. 2007. No. 28. P. 1026–1036.
- Mahdouk K., Gachon J.-C., Boirden L. Enthalpies of formation of the A1–Nb intermetallic compounds. J. Alloys Compd. 1998. No. 268. P. 118–121.
- Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Tuissi A., Wunderlich R., Fecht H.-J., Egry I. Surface, dynamic and structural properties of liquid Al—Ti alloys. *Appl. Surf. Sci.* 2012. No. 258. P. 3269—3275.
- Asta M. de Fontaine D., Van Schilfgaarde M. First-principles study of phase stability of Ti—Al intermetallic compounds. J. Mater. Res. 1993. Vol. 8. P. 2554.
- Boehlert C.J. Part III. The tensile behavior of Ti–Al– NbO + Bcc orthorhombic alloys. *Metal. Trans. A.* 2001. Vol. 32A. P. 1977–1988.
- 9. *Popil F., Douin J.* The dislocation microstructure in orthorhombic O Ti₂AlNb deformed between room tem-

perature and 800 °C. *Phil. Mag. A*. 1996. Vol. 73. No. 5. P. 1401–1418.

- Chungen Zhou, Huibin Xu, Kyoo Young Kim. The influence of additions of Nb and Cr on the aluminizing behavior of TiAl alloy. *Met. Mater. Trans. A.* 2000. Vol. 31A. No. 10. P. 2391–2394.
- Chen W., Li J.W., Xu L., Lu B. Development of Ti₂AlNb alloys: opportunities and challenges. *Adv. Mater. Process.* 2014. Vol. 175. No. 5. P. 23–27.
- Jihua Peng, Shiqiong Li, Yong Mao, Xunfang Sun. Phase transformation and microstructures in Ti—Al—Nb—Ta system. Mater. Lett. 2002. No. 53. P. 57—62.
- Li-Hua Ye, Hao Wang, Gang Zhou, Qing-Miao Hu, Rui Yang. Phase stability of TiAl—X (X = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, and Mn) alloys. J. Alloys Compd. 2020. https://doi. org/10.1016/j.jallcom.2019.153291.
- Andreev D.E., Sanin V.N., Yukhvid V.I. SVS metallurgy of titanium aluminides. Int. J. SHS. 2005. Vol. 14. No. 3. P. 219–234.
- 15. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002.

Napalkov V.I., Makhov S.V. Alloying and modifying of aluminum and magnesium. Moscow: MISIS, 2002 (In Russ.).

 Мурач Н.Н. Алюминотермия титана. М.: ЦНИИцветмет, 1958.

Murach N.N., Lisienko V.T. Aluminothermy of Titanium. Moscow: TsNIITsvetmet, 1958 (In Russ.).

 Гасик М.И., Лякишев И.Л., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988.

Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. Theory and technology of ferroalloy production. Moscow: Metallurgiya, 1988 (In Russ.).

Красиков С.А., Надольский А.Л., Пономаренко А.А., Ситникова О.А., Жидовинова С.В. Металлотермическое получение сплавов титан—алюминий в контролируемых температурных условиях. Цвет. металлы. 2012. No. 6. C. 68—71.

Krasikov S.A., Nadol'skii A.L., Ponomarenko A.A., Sitnikova O.A., Zhidovinova S.V. Metallothermic preparation of titanium—aluminum alloys under temperaturecontrolled conditions. *Tsvetnye Metally.* 2012. No. 6. P. 68–71 (In Russ.).

19. Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Nikitina E.V., Evdokimova I.V., Merkushev A.G. Evolution of phase formation during the aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides. *Russ. Metallurgy* (*Metally*). 2018. No. 8. P. 733-736.

- Krasikov S.A., Zhilina E.M., Pichkaleva O.A., Ponomarenko A.A., Zhidovinova S.V., Chentsov V.P. Effect of the intermetallic compound composition of the character of interphase interactions during aluminothermic reduction of titanium, nickel, and molybdenum from their oxides. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. No. 8. P. 771–775.
- Жилина Е.М., Красиков С.А., Агафонов С.Н., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В. Термодинамические и кинетические особенности совместного алюминотермического восстановления титана и циркония из оксидов. Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. No. 1. С. 130—135.

Zhilina E.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N., Vedmid' L.B.,

Zhidovinova S.V. Thermodynamic and kinetic peculiarities of joint aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2016. Vol. 45. No. 1. P. 130–135 (In Russ.).

- Nunes C.A., Pinatti D.G., Robin A. Nb—Ta alloys by aluminothermic reduction of Nb₂O₅/Ta₂O₅ mixtures and electron beam melting. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. No. 17. P. 305—314.
- 23. *Roine A*. Outokumpu HSC chemistry for windows. Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
- Feng W., Wang Q., Kong Q., Zhu X., Wu J., Sun Ch. Influence of high-temperature water vapor on titanium film surface. Oxidat. Met. 2016. Vol. 86. P. 179–192.

УДК: 621.746.5

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-66-75

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ, ПОВЫШАЮЩИХ ВЫХОД ГОДНОГО МЕТАЛЛА ПРИ ПЕРЕПЛАВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ОТХОДОВ

© 2021 г. В.Н. Гущин, Д.А. Шпилев, Д.Л. Медведев

Нижегородский государственный технический университет (НГТУ) им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия

Статья поступила в редакцию 27.01.20 г., доработана 02.08.20 г., подписана в печать 28.09.20 г.

Аннотация: Приведены результаты исследований по выявлению наиболее эффективных технологий повышения выхода годного металла при переработке алюминийсодержащих отходов. Проанализированы особенности процессов выплавки алюминиевых сплавов с использованием комплексных методов печной и внепечной обработки шихтового материала, содержащего повышенное количество мелкого возврата и стружки. Исследования по определению влияния подготовки шихты и технологии переплавки алюминия на выход годного проведены в печах CAT-0,16 и ИАТ-0,4 на сплаве AK12M2. Экспериментально установлено, что порционная загрузка в печь САТ-0,16 по 20 кг брикетированной стружки, предварительно нагретой до 300-400 °C, с последующим добавлением флюса (состав: NaCl - 50 %, KCl - 35 %, Na₃AlF₆ - 15 %) в количестве 3 % от металлозавалки является наиболее эффективной технологией и позволяет добиться выхода годного порядка 94 %. Изучение влияния технологии переплава на выход годного в печи ИАТ-0,4 показало, что наибольший эффект можно получить при загрузке садки (95 кг брикетированной стружки) частями по 2 кг в жидкую ванну массой 7 кг с порционной добавкой флюса (состав: NaCl – 62 %, KCl – 13 %, NaF – 25 %) в количестве 2 % от металлозавалки. Такая технология позволяет получить до 93,5 % годного металла. Проанализированы данные 10 серий по 5-9 плавок и приведены сравнительные результаты по определению выхода годного металла в зависимости от массы загружаемой брикетированной стружки в печь. Получена гистограмма изменения пористости образцов из сплавов АК12М2 и АК9 в зависимости от содержания стружки в шихте (от 0 до 45 %) при переплаве. Установлено, что при прочих равных условиях увеличение содержания стружки в шихте приводит к росту среднего балла по пористости, что свидетельствует о необходимости дополнительного рафинирования таких расплавов.

Ключевые слова: алюминий, расплав, подготовка отходов к переплаву, плавильная печь, гидродинамика, флюсы, неметаллические включения, легирование, модифицирование, рафинирование, качество литого металла, выход годного.

Гущин В.Н. – докт. техн. наук, проф. кафедры металлургических технологий и оборудования НГТУ им. Р.Е. Алексеева (603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24). E-mail: mto@nntu.ru; guschinvn@rambler.ru.

Шпилев Д.А. – магистрант кафедры металлургических технологий и оборудования НГТУ им. Р.Е. Алексеева. E-mail: mto@nntu.ru.

Медведев Д.Л. – магистрант кафедры металлургических технологий и оборудования НГТУ им. Р.Е. Алексеева. E-mail: mto@nntu.ru.

Для цитирования: Гущин В.Н., Шпилев Д.А., Медведев Д.Л. Исследование технологических факторов, повышающих выход годного металла при переплаве алюминиевых отходов. Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. No. 1. С. 66–75. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-66-75.

Research of process factors increasing metal yield during aluminum waste remelting

V.N. Gushchin, D.A. Shpilev, D.L. Medvedev

Nizhny Novgorod State Technical University (NNSTU) n.a. R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod, Russia

Received 27.01.2020, revised 02.08.2020, accepted for publication 28.09.2020

Abstract: The article presents the results of research determining the most effective technologies for increasing metal yield in the processing of aluminum-containing waste. In particular, peculiarities of the processes of melting aluminum alloys were analyzed using complex methods of furnace and off-furnace processing of charge material containing an increased amount of shovelling scrap and swarf. Studies on the impact of charge preparation and aluminum remelting technology were carried out in SAT-0,16 and IAT-0,4 furnaces on the AK12M2 alloy. Experiments proved that batchwise loading 20 kg of swarf briquette preheated to 300–400 °C into the SAT-0,16 furnace with the addition of

flux (composition: NaCl – 50 %; KCl –35 %, Na₃AlF₆ – 15 %) in the amount of 3 % of total metal mass is the most efficient technology. This technology makes it possible to achieve a metal yield of about 94 %. The study of the remelting technology influence on IAT-0,4 furnace metal yield showed that the greatest effect can be obtained in case of furnace charge (95 kg swarf briquette) by batches of 2 kg into the 7 kg liquid bath with modifier flux (composition: NaCl – 62 %; KCl – 13 %, NaF – 25 %) added in the amount of 2 % from the total metal mass. This technology provides up to 93.5 % of metal yield. Data from 10 series of 5–9 melts were also analyzed with the comparison of metal yield results depending on the mass of briquetted swarf charged into the furnace. A histogram of the change in the porosity of AK12M2 and AK9 samples depending on the content of swarf in the charge (from 0 to 45 %) during remelting. It was found that an increase in the content of swarf in the charge, all other things being equal, leads to an increase in the average porosity score, which indicates the need for additional refining of such melts.

Keywords: aluminum, melt, waste preparation for remelting, melting furnace, hydrodynamics, fluxes, non-metallic inclusions, alloying, modification, refining, cast metal quality, yield.

Gushchin V.N. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of metallurgical technologies and equipment, Nizhny Novgorod State Technical University (NNSTU) n.a. R.E. Alekseev (603950, Russia, Nizhny Novgorod, Minin str., 24). E-mail: mto@nntu.ru; guschinvn@rambler.ru.

Shpilev D.A. – postgraduate student of the Department of metallurgical technologies and equipment of NNSTU. E-mail: mto@nntu.ru.

Medvedev D.L. – postgraduate student of the Department of metallurgical technologies and equipment of NNSTU. E-mail: mto@nntu.ru.

For citation: *Gushchin V.N., Shpilev D.A., Medvedev D.L.* Research of process factors increasing metal yield during aluminum waste remelting. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2021. Vol. 27. No. 1. P. 66–75 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-66-75.

Введение

Мировое потребление алюминия ежегодно растет на 5-6 %. В развитых странах оно увеличивается за счет роста автопрома, в развивающихся — для обеспечения строительной и электротехнической отраслей. Среднедушевое потребление алюминия в мире по итогам 2015 г. оценивается в 7,7 кг. Ожидается, что к концу 2020 г. этот показатель возрастет до 9 кг [1]. В связи с этим повышается и спрос на более широкое использование вторичного сырья. Вовлечение вторичного металла в оборот, в свою очередь, уменьшает добычу руд, обеспечивает сохранение природных ресурсов и снижает загрязнение окружающей среды. Эффективно организованный переплав только одной алюминиевой стружки позволил бы сэкономить до 10 % шихтовых материалов [2-4].

Одной из главных проблем применения вторичного сырья при производстве алюминиевых сплавов является наличие в сырье примесей и загрязняющих веществ, включая масло, влагу и продукты коррозии. Это обуславливается тем, что среди алюмосодержащих отходов много стружки, фольги и мелкого лома, зачастую извлекаемого из бытовых отходов. Все это отрицательно сказывается на свойствах литья, в частности на выходе годного металла [5—7].

На сегодняшний день существует ряд методик и технологий, которые повышают выход годного металла при переплаве алюминиевых отходов для дальнейшего получения сплава, но все они обладают как преимуществами, так и недостатками.

Наиболее распространены способы переплава вторичных материалов и стружки в отражательных газовых и индукционных канальных печах [8—10]. Также переплав стружки алюминиевых сплавов осуществляется и в индукционных тигельных печах согласно данной технологии плавки, в тигле предварительно создают переходящую ванну жидкого металла путем расплавления вначале крупных отходов, а затем загрузки стружки до полной вместимости. Перед разливом расплав рафинируют дегазирующими флюсами [11, 12]. Недостатком этого способа переплава является низкое качество получаемого металла, обусловленное замешиванием неметаллических включений и окисных плен в расплав.

Для устранения этого недостатка (при переплаве мелких отходов и стружки алюминиевых сплавов) в работе [13] предлагаются наплавление ванны расплава в количестве 20-30 % от емкости тигля и ввод твердого активатора с положительной плавучестью в металлическом расплаве. В качестве активатора применяют кусковый углеродистый материал, который загружают в печь одновременно с флюсом, взятым в количестве 10-40 % от объема тигля, а порционную загрузку шихты производят при температуре расплавленного флюса, превышающей его температуру плавления на 70-150 °C. Причем используется углеродный материал в виде округлых кусков размером 0,005—0,2 от внутреннего диаметра тигля, а объем углеродного материала, загружаемого в тигель, составляет 3—15 % от объема тигля [14, 15].

Мелкий лом и стружку в индукционных тигельных печах промышленной частоты плавят обычно с переходящей жидкой ванной в объеме 30-35 % от емкости тигля без перегрева «болота» (остатка расплава в печи от предыдущий плавки). Температура расплава поддерживается на 30-40 °С выше температуры ликвидуса для данного сплава. На начальной стадии плавки рекомендуется загружать куски шихты размером не менее 8-10 см. Стружку предварительно сушат в барабанных сушильных печах, просеивают для отделения засора и подвергают магнитной сепарации. Подготовленная к плавке стружка не должна содержать (по ТУ ряда предприятий) более 0,2 % влаги, 0,05 % масла, 0,15 % железа. Стружку загружают непрерывно или отдельными порциями со скоростью, равной скорости ее плавления при регулировании мощности печи. Общее количество флюсов на основе KCl-NaCl с добавкой фтористых солей составляет при плавке 0,5-3,0 % от массы шихты и зависит от степени окисленности и засоренности сырья [16, 17].

В большинстве случаев плавки мелкие отходы и особенно стружку после ее просушки, сепарации и магнитной обработки подвергают брикетированию, что повышает выход годного примерно на 1 % [18]. Попадая в печь, брикеты стружки быстро погружаются в расплав и нагреваются до температуры плавления. Выплавленный и доведенный до нужного химического состава металл в индукционной печи, несмотря на взаимодействие с покровным флюсом, требует дегазации и рафинирования [19].

Согласно [13], для нахождения оптимального технического и технологического решения необходимо учитывать следующие факторы:

 высокий угар при переплаве мелких отходов и стружки, возникающий вследствие их огромной удельной поверхности и большого содержания кислорода в загружаемой массе (более 30 % даже в брикетах);

2) загрязненность полученного расплава оксидами, в том числе и грубыми;

3) низкая теплопроводность загружаемой массы стружки — даже в брикетах ее теплопроводность в 1,5—2,0 раза ниже основного металла;

4) высокая степень загрязнения окружающей

среды при использовании в процессе переплава покровных и рафинирующих флюсов на основе хлоридов, фторидов и криолитов;

5) большие проблемы в утилизации отходов переплава, в основном шлаков.

Цель работы — исследование технологических факторов, повышающих выход годного металла при переплаве алюминиевых отходов. Основными задачами выступают:

 – анализ влияния температуры отжига, технологии загрузки стружки и обработки флюсами на выход годного;

 определение выхода годного металла при изменении процентного содержания стружки в шихте;

 — оценка изменения пористости образцов в зависимости от содержания брикетированной стружки в шихте при переплаве.

Методика исследований

Исследования влияния подготовки шихты и технологических режимов плавки на выход годного металла проводились в печах САТ-0,16 и ИАТ-0,4 на сплавах АК12М2 и АК9.

В качестве шихтового материала использовались: чушковый алюминий, крупногабаритные отходы, отходы литейных и механических цехов, переплав, лигатуры (в таком порядке проходила и загрузка компонентов в печь).

Компоненты шихты вводились в жидкий металл при следующих температурах:

- стружка и мелкий лом - не выше 730 °С;

— медь — при 740—750 °С (для сплава АК12М2);

— кремний и лигатуры — при 700—740 °С (для сплавов АК12М2 и АК9).

Физико-механические свойства сплавов, а именно временное сопротивление разрыву и относительное удлинение, определяли на образцах диаметром 6 мм на машине ЦДМУ-30 при мягких режимах нагружения со скоростью 8 Н/(мм²·с) (согласно ГОСТ 1497-84).

Твердость образцов по Бринеллю (НВ) (ГОСТ 9012-59) измеряли с помощью прибора ТШ-3М на шлифованной поверхности образцов при диаметре шарика 2,5 мм и нагрузке 613 Н (ГОСТ 23677-79).

Однородность и размеры структурных составляющих оценивали по фотографиям шлифов (ГОСТ 25536-82).

Химический состав определяли по концентрациям методом спектрального анализа (атомноэмиссионного) с точностью 2·10⁻⁶ %. Пористость измеряли на кокильных пробах методом гидростатического взвешивания с точностью до 0,001 г.

Выход годного (в %) получали как отношение массы отливки (выплавленного металла) к металлоемкости формы.

На первоначальном этапе исследования определяли влияние предварительной подготовки стружки и различных способов ее загрузки на выход годного металла. Для этого в электропечи САТ-0,16 был проведен ряд плавок с отличающимися друг от друга технологическими режимами, сочетающими различные условия температурного отжига стружки и ее загрузки с добавками флюса (вариативно, по мере расплавления отдельных порций) [20] составом 50% NaCl + 50% KCl.

Варианты температурного отжига, проводившегося в течение 30 мин, были следующие: без отжига; отжиг до 200 °С; отжиг до 400 °С.

Варианты загрузки стружки:

 одной порцией (брикет стружки массой 108 кг, без флюса);

 2) 50 кг стружки (без флюса) + 1 кг флюса (после расплавления 50 кг стружки) + 58 кг стружки (одной порцией, без флюса);

3) 50 кг стружки (без флюса) + 0,5 кг флюса (после расплавления 50 кг стружки) + 58 кг стружки (порциями по 7—8 кг с добавкой 0,1 кг флюса после каждой порции);

4) 50 кг стружки (без флюса) + 0,5 кг флюса (после расплавления 50 кг стружки) + 58 кг стружки (порциями по 7—8 кг с добавкой 0,1 кг флюса после каждой порции) и дополнительное перемешивание.

В качестве контрольного варианта выступала брикетированная стружка массой 108 кг без предварительной сепарации, ручной переработки и выжигания примесей.

На следующим этапе исследования аналогичную брикетированную и отожженную при температуре 400 °C стружку общей массой 100 кг загружали и переплавляли порциями в печи САТ-0,16. Первоначально было загружено 50 кг стружки, после ее расплавления (через 30 мин) была осуществлена добавка 0,5 кг флюса и брикета стружки массой 10 кг. Далее (через 30 мин, после расплавления всех ранее указанных компонентов) порционно добавлялось по 10 кг брикетов стружки (через каждые 7,5—10 мин), а затем был введен флюс массой 0,5 кг. Состав применяемого флюса, мас.% [21]: 50NaCl—35KCl—15Na₃AlF₆ (криолит).

На данной стадии исследования при осуществ-

лении вышеописанной технологии рассматривалось влияние разных вариантов подготовки стружки на выход годного металла:

 – когда дополнительной подготовки стружки не было (контрольный вариант);

в случае проведения отжига стружки до полного окончания выделения дыма из ее брикетов;

 с предварительной сепарацией стружки и ее ручной подготовкой (с удалением ветоши и прочих крупных инородных примесей);

— с загрузкой каждого отожженного брикета стружки при температуре 400 °С (это температура каждого брикета непосредственно перед загрузкой в печь, в то время как в других вариантах брикеты стружки после отжига могли находиться продолжительное время при температуре окружающей среды).

Параллельно с этим этапом проводилось исследование по влиянию массы флюса на выход годного металла. Брикетированную стружку массой 100 кг переплавляли в печи САТ-0,16 в 5 этапов. Каждый этап представлял собой загрузку отделенного от общей массы брикета весом 20 кг (который предварительно подогревался на краю печи до 300—400 °C), а также порционной добавки флюса в количестве от 1 до 4 % (шаг добавки флюса 1 %) от общей массы брикетированной стружки в 100 кг. Состав применяемого флюса, мас.% [21]: 50NaCl— 35KCl—15Na₃AlF₆ (криолит).

Как уже говорилось ранее, влияние технологических режимов плавки и подготовки шихты на выход годного изучалось не только для печи САТ-0,16, но и печи ИАТ-0,4. В ходе данного исследования отожженные до 400 °C брикеты алюминиевой стружки массой по 10 кг переплавлялись в печи ИАТ-0,4 с добавкой 2 % флюса от общий массы садки (100 кг). Состав применяемого флюса, мас.% [22]: 62NaCl—13KCl—25NaF. При этом варьировались следующие технологические режимы плавки:

— загрузка всей садки (100 кг брикетированной стружки) в печь без жидкой ванны;

— загрузка садки (95 кг брикетированной стружки) в переходящую жидкую ванну массой 5 кг (подразумевается, что 5 кг брикета стружки не полностью образовали на дне тигля печи жидкую ванну расплава);

 – загрузка садки (95 кг брикетированной стружки) частями по 2 кг в жидкую ванну массой 5 кг;

— загрузка садки (95 кг брикетированной стружки) частями по 2 кг в жидкую ванну массой 7 кг.

После серии экспериментальных плавок в печах типа САТ-0,16 и ИАТ-0,4 на малых завалках стружки, были проведены опыты по подшихтовке брикетами отожженной стружки при выплавке алюминиевых сплавов в индукционной печи ИАТ-0,4 в количестве от 0 до 45 % от общей металлозавалки (до 400 кг) с разливкой в различные земляные и металлические формы. Для этого были проанализированы данные 10 серий по 5—9 плавок (под серией подразумеваются плавки, проведенные в течение одной кампании печи при равных технологических условиях). Между собой серии отличались не только количеством проведенных плавок, но и различным процентным содержанием брикетированной стружки. Погрешность массы, загружаемой в течение одной плавки стружки, допускалась в пределах ± 0,05 %. Время расплавления и нагрева расплава до 760-770 °С во всех случаях не превышало 1,1-1,6 ч.

Еще одним этапом исследования являлось определение усредненных значений пористости нескольких образцов (сплавы AK12M2 и AK9), для которых алюминий был получен благодаря плавке с различным содержанием стружки в шихте. При этом содержание стружки в шихте варьировалось от 0 до 45 %.

В заключение были проведены исследования выхода годного металла после выплавки сплава AK9 в печи ИАТ-0,4 при загрузке 400 кг шихты с 40 % брикетированной стружки и различным содержанием стандартных флюсов, а также изучены механические свойства образцов, полученных из выплавленного металла.

Результаты и их обсуждение

Исследования на основе контрольного варианта показали, что в течение 1 ч происходит интенсивное выгорание примесей. Часть всплывших брикетов образовала прочную сплошную корку, что не позволило провести необходимую обработку сплава рафинированием, легированием и модифицированием. Общее время плавки при этом достигло 2 ч. Выход годного составил 31 %, отлитые чушки были поражены газовыми раковинами размером 3 мм и более, наблюдался грубокристаллический излом с вкраплениями большого числа неметаллических включений.

Химический состав полученного сплава, мас.%: 0,09 Mg; 12,75 Si; 1,3 Fe; 1,31 Cu; 0,25 Mn; 0,02 Ti; 0,5 Ni; 0,14 Zn; Al (ост.) — не соответствует ни одному алюминиевому сплаву по ГОСТ 1583-93. Твердость сплава по Бринеллю не превышала 56 HB.

Наилучший результат был достигнут в случае нагрева стружки до 400 °С и загрузки 50 кг стружки + 0,5 кг флюса + 58 кг стружки (порциями по 7—8 кг с добавкой 0,1 кг флюса после каждой порции) в совокупности с дополнительным перемешиванием. Химический состав полученного металла для плавок 3 и 4 соответствует сплаву AK12M2 по ГОСТ 1583-93. Выход годного при этом достигал 49 и 67 % соответственно (рис. 1).

При технологическом режиме плавки с первоначальной загрузкой 50 кг стружки и добавлением по 0,5 кг флюса и 10 кг брикетов после ее расплавления выход годного значительно повышался (рис. 2). Общее время плавки (с учетом времени



Рис. 1. Влияние температуры отжига и технологии загрузки стружки на выход годного металла

I – загрузка одной порцией (брикет стружки массой 108 кг, без флюса);

2 – загрузка 50 кг стружки (без флюса) + 1 кг флюса (после расплавления 50 кг стружки) + 58 кг стружки (одной порцией, без флюса);

3 – загрузка 50 кг стружки (без флюса) + 0,5 кг флюса (после расплавления 50 кг стружки) + 58 кг стружки (порциями по 7–8 кг с добавкой 0,1 кг флюса после каждой порции);
4 – загрузка 50 кг стружки (без флюса) + 0,5 кг флюса (после расплавления 50 кг стружки) + 58 кг стружки (порциями по 7–8 кг с добавкой 0,1 кг флюса после каждой порции), а также дополнительное перемешивание Температура отжига стружки, °C: 0 (*I*), 200 (*II*), 400 (*III*)

Fig. 1. Effect of annealing temperature and chip loading technology on metal yield

I – single-batch loading (108 kg swarf briquette, without flux); *2* – 50 kg swarf loading (without flux) + 1 kg of flux (after 50 kg swarf melting) + 58 kg of swarf (single-batch, without flux); *3* – 50 kg swarf loading (without flux) + 0.5 kg of flux (after 50 kg swarf melting) + 58 kg of swarf (by 7–8 kg batches with 0.1 kg of flux added after each batch):

4 - 50 kg swarf loading (without flux) + 0.5 kg of flux (after 50 kg swarf melting) + 58 kg of swarf (by 7–8 kg batches with 0.1 kg of flux added after each batch), as well as additional stirring Swarf annealing temperature, °C: 0 (*I*), 200 (*II*), 400 (*III*)



Рис. 2. Влияние технологии подготовки стружки на выход годного металла

I — отжиг брикетированной стружки до 400 °C, загрузка 50 кг брикета стружки + 0,5 кг флюса + 10 кг брикета стружки (через 30 мин) + 10 кг брикета стружки (каждые 7,5–10 мин) + + 0,5 кг флюса по завершении добавки брикетов (контрольный вариант);

2 – аналогично контрольному варианту, отжиг осуществлялся до полного окончания выделения дыма из брикетов стружки; 3 – аналогично контрольному варианту, но с предварительной сепарацией стружки и ее ручной подготовкой;

4 — аналогично контрольному варианту, но с загрузкой каждого отожженного брикета при t = 400 °C

Fig. 2. Effect of swarf preparation technology on metal yield

I – briquetted swarf annealing to 400 °C, 50 kg swarf briquette loading + 0.5 kg of flux + 10 kg of swarf briquette (in 30 min) + 10 kg of swarf briquette (each 7.5–10 min) + 0.5 kg of flux after briquette loading is completed (control case);

2 - similar to the control case, annealing was conducted until no smoke is released from swarf briquettes;

 \mathcal{J} – similar to the control case, but with preliminary swarf separation and its manual preparation;

4- similar to the control case, but with each annealed briquette loaded at t = 400 °C

перемешивания и снятия шлака) составило 4,5 ч при температуре печного пространства 760-770 °С. Во время перемешивания и снятия шлака наблюдалось интенсивное выделение белого дыма. Выход годного достиг 90 % (угар 1,0 %), и получено 9 % шлака (8 % шлака и 1 % флюса). Химический состав полученного сплава соответствовал сплаву АК12М2 по ГОСТ 1583-93. Пористость по шкале ВИАМ составила 2—3 балла, размеры зерна после разливки в изложницы имели средние размеры. Твердость сплава по Бринеллю была 64 НВ. Следует отметить, что при подготовке стружки до брикетирования желательна операция ее ручной разборки с удалением ветоши и прочих крупных инородных примесей. Процесс выжигания необходимо доводить до конца выгорания всех примесей, а загрузку брикетов лучше осуществлять в нагретом состоянии (экономия электроэнергии и ускорение процесса плавки).

Исследование по влиянию массы флюса на выход годного показало, что максимальное значение выхода годного — 94 % — достигается при содержании флюса в количестве 3 % (от общей массы загрузки металла в 100 кг) (рис. 3). При этом угар составил 0,9 %, шлак — 5,1 % (2,1 % шлака и 3 % флюса). Химический состав полученного сплава соответствует сплаву АК12М2 по ГОСТ 1583-93. Пористость по шкале ВИАМ в среднем составила 2 балла, размеры зерна после разливки в изложницы имели средние размеры, в изломе наблюдались небольшие вкрапления неметаллических включений. Твердость сплава по Бринеллю — 63 НВ.

Исследования технологических режимов плавки в печи ИАТ-0,4 показали, что общее время плавки (включая время перемешивания и снятия шлака) составило 0,7 ч при температуре печного пространства 760-770 °С. Выход годного достиг 93,5 % (угар 1 % и 5,5 % шлака). Химический состав полученного сплава соответствует сплаву АК12М2 по ГОСТ 1583-93. Пористость по шкале ВИАМ не превысила 2 балла, размеры зерна после разливки в изложницы были выше среднего. Твердость сплава по Бринеллю составила 66 НВ. Исходя из результатов исследования можно заключить, что загрузка брикетов стружки частями в жидкую переходящую ванну позволяет повысить выход годного (рис. 4). При этом, как показывает опыт, время плавки снижается на 10-15 %. Но для повышения качества литья по неметаллическим включениям требуется дополнительная операция внепечного рафинирования расплава.

Результаты исследований по подшихтовке брикетами отожженной стружки в количестве от 0 до 45 % (от общей массы металла в 400 кг) для 10 серий по 5—9 плавок приведены на рис. 5. Полученный в этих плавках металл был применен в дальнейшем для изготовления кокильных отливок, а также литья под давлением и частично заливался в песчано-глинистые формы. При этом были выявлены наиболее часто встречающиеся дефекты получен-



Рис. 3. Влияние массы флюса на выход годного металла Fig. 3. Effect of flux mass on metal yield


Рис. 4. Влияние технологии переплава в печи ИАТ-0,4 на выход годного металла

1 – загрузка всей садки (100 кг брикетированной стружки)
в печь без жидкой ванны;

2 – загрузка садки (95 кг брикетированной стружки)

в переходящую жидкую ванну массой 5 кг;

З – загрузка садки (95 кг брикетированной стружки) частями по 2 кг в жидкую ванну массой 5 кг;

4 – загрузка садки (95 кг брикетированной стружки) частями по 2 кг в жидкую ванну массой 7 кг

Fig. 4. Effect of remelting technology in the IAT-0,4 furnace on metal yield

1 - full charge loading (100 kg of briquetted swarf) to the furnace without liquid bath;

2- charge loading (95 kg of briquetted swarf) to 5 kg transfer liquid bath;

 \mathcal{J} – charge loading (95 kg of briquetted swarf) by 2 kg batches to 5 kg transfer liquid bath;

 $\pmb{4}-$ charge loading (95 kg of briquetted swarf) by 2 kg batches to 7 kg transfer liquid bath

ных отливок из этих сплавов — это неметаллические включения в виде шлака и окисных плен, а также газоусадочная пористость. Кроме того, для каждого вида форм проявлялись и специфические дефекты.



Рис. 5. Диаграмма выхода годного металла в зависимости от содержания стружки в шихте *1*–*5* – сплав АК12М2; *6*–*10* – сплав АК9

Fig. 5. Diagram of metal yield as a function of swarf content in charge

1-5-AK12M2 alloy; 6-10-AK9 alloy

Как видно из данных рис. 5, увеличение массы стружки, обработанной по вышеописанной технологии и загружаемой в пределах 0—45 %, как правило, приводит к снижению выхода годного на 1,5—4,7 %. Основными причинами этого являются повышение угара на 0,5—1,5 % и возрастание потерь со шлаком (остальное).

На рис. 6 представлены результаты определения усредненных значений пористости (в баллах по шкале ВИАМ) нескольких образцов металла,

Выход годного металла и	механические	свойства	образцов
-------------------------	--------------	----------	----------

Metal yiel	d and mee	chanical pro	operties of	f sample	es	

Номер плавки	Содержание флюса, % от массы шихты	Механ	Выхол голного		
		Предел прочности	Отн. удлинение δ, %	Твердость сплава по Бринеллю, НВ	%
1	0	187,7	2,81	66,0	82,0
2	1,0	199,2	2,95	68,9	90,0
3	2,0	204,2	3,38	72,0	92,0
4	3,0	223,7	5,18	70,9	94,0
5	4,0	211,2	4,18	69,5	93,0
6	5,0	207,8	3,91	67,6	91,0
7	6,0	205,3	3,82	66,8	92,0
8	7,0	199,6	3,72	65,9	93,0
9	8,0	198,7	3,57	66,1	92,0
10	9,0	196,5	3,40	66,2	91,0



Содержание	Пористость, балл									
стружки в шихте, %	Серия 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1,7	1,9	1,8	0	2,0	1,7	2,1	1,6	2,2	1,4
10	1,7	1,8	1,7	1,85	2,05	1,75	2,1	1,5	2,2	1,45
15	1,8	1,8	1,75	1,8	2,1	1,7	2,2	1,6	2,3	1,45
20	1,85	1,9	1,75	1,9	2,15	1,75	2,25	1,55	2,35	1,4
25	1,9	0	1,8	0	2,15	1,8	0	1,6	0	1,5
30	1,9	1,95	1,85	1,95	0	0	0	0	0	1,55
35	1,95	2,0	1,9	2,0	2,2	0	2,3	1,6	2,4	1,6
40	2,0	2,2	1,95	2,05	2,25	0	2,35	0	2,45	1,65
45	2,2	2,2	2,0	2,15	2,2	0	2,3	0	2,5	1,7

Рис. 6. Гистограмма пористости образцов из сплавов AK12M2 и AK9 в зависимости от содержания стружки в шихте при переплаве Серии плавок *1–5 –* сплав AK12M2, *6–10 –* сплав AK9

Fig. 6. Porosity histogram of samples made of AK12M2 and AK9 alloys as a function of swarf content in charge at remelting 1-5 heat series – AK12M2 alloy, 6-10 – AK9 alloy

полученного из плавок с различным содержанием брикетированной стружки в шихте.

Было установлено, что увеличение содержания стружки в шихте приводит при прочих равных условиях к повышению среднего балла пористости, из чего следует вывод о необходимости дополнительного рафинирования таких расплавов.

В таблице приведены результаты исследования выхода годного после выплавки сплава АК9 в печи ИАТ-0,4 при загрузке 400 кг шихты с 40 % брикетированной стружки и различным содержанием стандартных флюсов, а также механические свойства образцов, полученных из выплавленного металла.

Из данных таблицы следует, что в ходе массовой выплавки алюминиевых сплавов с отходами производства в виде стружки для получения выхода годного металла не ниже трендовых значений необходимо вести плавку с малым содержанием хлоридно-фторидных флюсов. Проведение нагрева и плавки в атмосфере паров хлоридов и фторидов уменьшает температуру появления первых капель расплава, что, в свою очередь, позволяет повысить выход годного на 1—2 %.

Также можно отметить, исходя из анализа выхода годного и механических свойств отобранных образцов, что в увеличении массы флюса при плавке имеется определенный оптимум. Для плавки с подшихтовкой до 40 % брикетированной стружкой оптимальное количество добавки флюса находится в пределах 3,0—4,0 % от массы шихтового материала. При уменьшении в шихте брикетированной стружки необходимое количество флюса снижается.

Выводы

1. Опытным путем установлено, что максимальный выход годного металла при переплаве алюминиевых отходов массой 100 кг в печи САТ-0,16 составляет 94 %. Данный эффект достигается путем отжига брикетированной стружки до температуры 300—400 °С с дальнейшей ее загрузкой в печь в 5 этапов по 20 кг при порционной добавке флюса (составом 50%NaCl—35%KCl—15%Na₃AlF₆ (криолит)) в количестве 3 % от общей массы загрузки металла.

Исследования влияния технологических режимов плавки в печи ИАТ-0,4 на выход годного металла при переплаве алюминиевых отходов показали, что максимальный эффект — 93,5 % достигается путем загрузки садки (95 кг брикетированной стружки) частями по 2 кг в жидкую ванну массой 7 кг. При этом брикеты алюминиевой стружки предварительно отжигались до температуры 400 °C, а количество добавки флюса (составом NaCl — 62 %, KCl — 13 %, NaF — 25 %) составляло 2 % от общей массы загрузки металла. При использовании данного технологического режима общее время плавки снижалось на 10—15 %, а именно до 0,7 ч.

2. Эмпирическим путем была установлена зависимость выхода годного металла от содержания стружки в шихте для сплавов AK12M2 и AK9. Так, увеличение массы стружки, обработанной по предложенным технологиям и загружаемой в пределах 0-45 %, приводит к снижению выхода годного на 1,5-4,7 %. Это происходит из-за повышения угара на 0,5-1,5 % и роста потерь со шлаком.

3. Изучение пористости образцов при изменении содержания брикетированной стружки в шихте при переплаве показало, что в случае использования наиболее оптимальных технологий плавки (отжига стружки, добавки флюсов) в печи САТ-0,16 пористость находится в пределах 2 баллов по шкале ВИАМ. При аналогичных исследованиях в печи ИАТ-0,4 была достигнута пористость менее 2 баллов. В обоих случаях в качестве шихтового материала было задействовано до 100 % стружки и мелкого возврата производства. Анализ полученных результатов показывает, что в отсутствие необходимых технологий плавки или при их нарушениях пористость в ряде случаев достигает 2 баллов по шкале ВИАМ уже при содержании стружки в шихте ≥15 %.

Литература/References

- Потребление алюминия, основные потребители Алюминиевая ассоциация. http://www.aluminas.ru/ aluminum/in_the_world/ (дата обращения: 15.07.2020). Consumption of aluminum, basic consumers' — Aluminum association. http://www.aluminas.ru/aluminum/ in_the_world/ (accessed: 15.07.2020) (In Russ.).
- Деев В.Б., Пономарева К.В., Куценко А.И., Приходько О.Г., Сметанюк С.В. Влияние условий плавки алюминиевых сплавов на свойства и качество отливок, полученных по газифицируемым моделям. Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. No. 4. C. 39-45.

Deev V.B., Ponomareva K.V., Kutsenko A.I., Prikhodko O.G., Smetanyuk S.V. The influence of the conditions of melting of aluminum alloys on the properties and quality of castings obtained by gasified models. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya (Izvestiya. Non Ferrous Metallurgy).* 2017. No. 4. P. 39–45 (In Russ.).

- Nappi C. The global aluminum industry 40 years from 1972. World Aluminum. 2013. P. 1–27.
- Velasco E., Proulx J. Metal quality of secondary alloys for Al castings. Light Metals (The Minerals, Metals & Materials Society). 2006. P. 721–724.
- 5. *Gesing R., Wolanski M.* Recycling light metals from end-of-life vehicles. *JOM*. 2001. Vol. 53. P. 21–23.
- 6. *Waite P.* A technical perspective on molten aluminum processing. *Light Metals.* 2002. P. 841–847.
- Leonard S. Aubrey, Dawid D. Smith, Luiz C.B. Martins. New product developments for aluminum cast houses. In: *Aluminum cast house technology*: Mater. 7-th Australian Asia Pacific Conf. (Australia, Hobart, 23–26 Sept. 2001). Warrendale: TMS, 2001. P. 23–43.
- Neff D., Sigworth G., Gallo R. Melting and melt treatment of aluminum alloys. Aluminum Sci. Technol. 2018. Vol. 2A. P. 143–164.
- Ji-min Wang, Peng Xu, Hong-jie Yan, Jie-min Zhou, Shixuan Li, Guang-chen Gui, Wen-ke Li. Burner effects on melting process of regenerative aluminum melting furnace. Trans. Nonfer. Met. Soc. China. 2013. Vol. 23. No. 10. P. 3125–3136.
- Nieckele A., Naccache M.F., Gomes S.P., Joao N.E. Combustion performance of an aluminum melting furnace operating with natural gas and liquid fuel. J. Brazil. Soc. Mech. Sci. Eng. 2010. Vol. 32. No. 4. P. 275–283.
- Anyalebechi P.N. Critical review of reports values of hydrogen diffusion in solid and liquid aluminum and its alloys. Light Metals (The Minerals, Metals & Materials Society). 2003. P. 857–872.
- 12. Belov N.A., Alabin A.N. Energy efficient technology for

Al-Cu-Mn-Zr sheet alloys. *Mater. Sci. Forum.* 2013. No. 765. P. 13-17.

- Гаврилин И.В. Переплав алюминиевой стружки в литейных цехах. Литейн. пр-во. 1998. No. 8. С. 7—9. Gavrilin I.V. Remelting aluminum shavings in foundries. Liteinoe proizvodstvo.1998. No. 8. P. 7—9 (In Russ.).
- Casatti R., Vedani M. Metal matrix composites reinforced by nano-particles: A review. Metals. 2014. Vol. 4. P. 65–83.
- Badowsky M., Droste W. Hydrogen measurement practices in liquid aluminum at low hydrogen levels. Light Metals (The Minerals, Metals & Materials Society). 2009. P. 701-706.
- Calvo-Dahlborg M. Structure of molten Al and eutectic Al—Si-alloy studied by neutron diffraction. J. Non-Cryst. Solids. 2013. Vol. 361. P. 63—69.
- David H. DeYoung. Salt fluxes for alkali and alkaline earth element removal from molten. In: *Aluminum cast house technology*: Mater. 7-th Australian Asia Pacific Conf. (Australia, Hobart, 23–26 Sept. 2001). Warrendale: TMS, 2001. P. 99–113.
- 18. Грачев А.Н., Леушин И.О., Леушина Л.И. Схема ис-

пользования промышленных отходов на литейных предприятиях. *Литейн. пр-во.* 2016. No. 8. C. 34—37. *Grachev A.N., Leushin I.O., Leushina L.I.* Scheme of the use of industrial waste in foundries. *Liteinoe proizvodstvo.* 2016. No. 8. P. 34—37 (In Russ.).

- Bel S., Davis B., Javaid A., Essadiqi E. Final report on refining technologies of aluminum. Report No. 2003-21(CF). Canada, 2003. P. 1–3.
- Velasco E., Nino J. Recycling of aluminium scrap for secondary Al—Si alloys. Waste Manag. Res. 2011. Vol. 29. No. 7. P. 686–693.
- Yongxiang Yang, Yanping Xiao, Bo Zhou, Markus A. Reuter. Aluminium recycling scrap melting and process simulation. In: Sustainable developments in metals processing: Proc. John Floyd Int. Symp. (Australia, Melbourne, 3–6 July 2005). Carlton: AusIMM, 2005. P. 150–160.
- Лютова О.В., Волчок И.П. Свариваемость вторичных алюминиевых сплавов. Литье и металлургия. 2013. No. 4. C. 45—50.
 - *Lyutova O.V., Volchok I.P.* Welding characteristics of secondary aluminum alloys. *Lit'e i metallurgiya*. 2013. No. 4. P. 45–50 (In Russ.).

ПАМЯТИ ЕВГЕНИЯ НИКОЛАЕВИЧА СЕЛИВАНОВА

12 января 2021 г. скоропостижно скончался докт. техн. наук Евгений Николаевич Селиванов – один из ведущих ученых-металлургов России, руководитель отдела цветной металлургии Института металлургии УрО РАН.

Евгений Николаевич родился 7 ноября 1950 г. в пос. Висим Свердловской обл. В 1973 г. после окончания Уральского политехнического института (ныне УрФУ) по специальности «Металлургия цветных металлов» он был направлен на работу в Институт металлургии Уральского научного центра АН СССР (ныне ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург), где прошел путь от старшего инженера до директора (в период 2010– 2015 гг.), в последнее время возглавляя отдел цветной металлургии. В 1983 г. Е.Н. Селиванов защитил диссертацию

на соискание ученой степени кандидата технических наук, а в 2000 г. – доктора технических наук.

Жизненный путь Евгения Николаевича был неразрывно связан с подготовкой инженерных и научных кадров для металлургической отрасли. Более 10 лет, не оставляя основной исследовательской работы, он посвятил педагогической деятельности, вернувшись в альма-матер профессором кафедры металлургии тяжелых цветных металлов. В качестве научного руководителя Е.Н. Селиванов дал путевку в жизнь 10 кандидатам наук.

Область научных интересов Евгения Николаевича охватывала вопросы теории пирометаллургических процессов и высокотемпературной химии, в частности: структуры и свойств нестехиометрических халькогенидов и поликатионных оксисульфидов; фазовых превращений минералов в средах с меняющимся окислительно-восстановительным потенциалом; расслаивания и межфазного распределения примесных элементов в оксидно-сульфидных и сульфидно-металлических расплавах; фазообразования при кристаллизации оксидносульфидных расплавов; физико-химических свойств оксидных расплавов цветной и черной металлургии и др.

В числе практических разработок под руководством Е.Н. Селиванова – научные данные по механизму процессов, протекающих в металлургических агрегатах, физико-химическое обоснование новых ресурсо- и энергосберегающих технологий извлечения металлов из рудного, вторичного сырья и техногенных отходов, внедренных на промышленных предприятиях Урала, других регионов РФ и ближнего зарубежья. Особый интерес Евгений Николаевич проявлял к решению проблем промышленных предприятий цветной металлургии, в том числе по утилизации пылей конвертеров, изучению состава настылей вельц-печи цинкового производства, обеднению конвертерных шлаков



никелевого производства, исследованию режимов подготовки и химической переработки медно-никелевого файнштейна, термоэкстракционному извлечению металлов из сульфидных концентратов и расплавов, переработке никельсодержащего вторичного сырья в электропечах, шахтной плавке сырья на медно-никелевый штейн, переработке бедных окисленных никелевых руд с получением ферроникеля, совместной утилизации цинксодержащих шлаков цветной металлургии и дисперсных продуктов (пыль, шлам) черной металлургии и созданию технологий извлечения висмута и сурьмы из полупродуктов производства свинца и меди.

Е.Н. Селиванов инициировал проведение международных конферен-

ций «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (2011, 2013, 2015, 2018, 2020 гг.), «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (2012, 2014, 2017, 2019 гг.), являлся членом оргкомитетов ряда международных конференций по физикохимии, металлургии и технологии неорганических материалов.

До настоящего времени Евгений Николаевич возглавлял диссертационный совет ИМЕТ УрО РАН, был членом объединенного ученого совета по химическим наукам УрО РАН, ученого совета ИМЕТ УрО РАН и диссертационного совета УрФУ, а также редколлегий журналов «Цветные металлы», «Расплавы» и межвузовского сборника «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Достижения Е.Н. Селиванова получили высокую оценку государства и научного сообщества: он награжден грамотами Российской академии наук, губернатора и правительства Свердловской области, удостоен премий им. И.П. Бардина (РАН), им. Грум-Гржимайло (УрО РАН), а также премии Правительства Российской Федерации по науке и технике за работу «Разработка и промышленная реализация комплексной ресурсоэнергосберегающей технологии и аппаратуры для утилизации техногенных отходов черной и цветной металлургии с извлечением цинка, свинца, олова, меди и железа в товарные продукты».

Евгений Николаевич опубликовал в соавторстве более 500 научных трудов, в том числе 45 патентов, 5 монографий и 10 методических пособий. Его научные достижения внесли весомый вклад в развитие фундаментальных основ и технологии металлургических процессов производства цветных и черных металлов.

Светлая память о Евгении Николаевиче Селиванове навсегда останется в сердцах его коллег и учеников.



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

Известия вузов ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Научно-технический журнал

Порошковая

Порошковая

металлургия

Порошковая металлургия

металлург

и функцио покрытия

2017

В журнале публикуются научные и технологические статьи работников вызов, 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) ВИНИТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science и Ulrich's Periodicals Directory.

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. ПМиФП»

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 на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:

- агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
- редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru



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) 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), 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: 119991, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»

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



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 обращаться в редакцию

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ BETHAI

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

> Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через: • агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru редакцию по заявке на адреса

podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru