

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
Ц
М **Ц** **В** **Е** **Т** **Н** **А** **Я**
М **Е** **Т** **А** **Л** **Л** **У** **Р** **Г** **И** **Я**

2021 Том 27 № 5

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Izvestiya
Non-Ferrous Metallurgy

Scientific and Technical Journal

2021 Vol. 27 № 5



Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. Т. 27. № 5

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

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

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

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ, индексируется в РИНЦ, включен в базу данных Scopus, 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. ПМ и ФП»

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

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

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

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

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ. Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Избранные 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

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



ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

ISSN 0021-3438 (Print)

ISSN 2412-8783 (Online)

ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 27, № 5
2021

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

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. 9,75

Подписано в печать 14.10.2021 г.

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.

Перерегистрация 25.09.2020 г. ПИ № ФС77-79229



© НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2000 г.

© «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

Лавашов 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. — докт. техн. наук, акад. РАН, проф., СНИУ, Самара

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Немчинова Н.В. — докт. техн. наук, проф., ИРННУ, 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

Louzuigne 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)

TSVETNAYA METALLURGIYA

Vol. 27, № 5 2021

IZVESTIYA. NON-FERROUS METALLURGY

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 «Allertown 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 9,75

Signed print 14.10.2021

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)

Re-registration PI No. FS77-79229 (25.09.2020)



© NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2000

© «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

Ananyev 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-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

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

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

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

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

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

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

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

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 Брагин В.И., Бурдакова Е.А.,
Усманова Н.Ф., Кинякин А.И.**
Комплексная оценка флотационных реагентов по их влиянию на потери металлов и селективность флотации

Металлургия цветных металлов

- 13 Колмачихина Э.Б., Луговицкая Т.Н.,
Третьяк М.А., Наумов К.Д.**
Физико-химические закономерности автоклавного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата в присутствии лигносульфоната
- 25 Мамяченков С.В., Ханжин Н.А.,
Анисимова О.С., Каримов К.А.**
Извлечение цветных металлов и мышьяка из тонких пылей медеплавильного производства по комбинированной технологии
- 38 Немчинова Н.В., Бараускас А.Э.,
Тютрин А.А., Вологин В.С.**
Переработка мелкодисперсного техногенного сырья производства алюминия с целью извлечения ценных компонентов

Металлургия редких и благородных металлов

- 50 Белоусова Н.В., Белоусов О.В.,
Борисов Р.В., Акименко А.А.**
Автоклавное растворение платиновых металлов в солянокислых окислительных средах

Литейное производство

- 58 Никитин К.В., Тукабайов Б.Н., Дьячков В.Н.,
Никитин В.И., Деев В.Б., Баринов А.Ю.**
Совершенствование процесса литья в керамические формы за счет применения аддитивных технологий при изготовлении модельных комплектов

Металловедение и термическая обработка

- 67 Соболева Н.Н., Макаров А.В.**
Влияние условий высокотемпературной обработки на структуру и трибологические свойства наплавленного лазером покрытия на никелевой основе

Хроника

- 78 Невосполнимая утрата (Ю.А. Карпов)**

CONTENTS

Mineral Processing of Nonferrous Metals

- 4 Bragin V.I., Burdakova E.A.,
Usmanova N.F., Kinyakin A.I.**
Comprehensive assessment of flotation reagents by their influence on metal losses and flotation selectivity

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 13 Kolmachikhina E.B., Lugovitskaya T.N.,
Tretiak M.A., Naumov K.D.**
Physical and chemical regularities of zinc sulfide concentrate pressure leaching in the presence of lignosulfonate
- 25 Mamyachenkov S.V., Khanzhin N.A.,
Anisimova O.S., Karimov K.A.**
Extraction of non-ferrous metals and arsenic from fine dusts of copper smelter production by combined technology
- 38 Nemchinova N.V., Barauskas A.E.,
Tyutrin A.A., Vologin V.S.**
Processing of finely dispersed technogenic raw materials for aluminum production in order to extract valuable components

Metallurgy of Rare and Precious Metals

- 50 Belousova N.V., Belousov O.V.,
Borisov R.V., Akimenko A.A.**
Autoclave dissolution of platinum metals in hydrochloric acid oxidizing media

Foundry

- 58 Nikitin K.V., Tukabajov B.N., D'yachkov V.N.,
Nikitin V.I., Deev V.B., Barinov A.Yu.**
Improving the process of casting into ceramic molds using additive technologies for cluster manufacturing

Physical Metallurgy and Heat Treatment

- 67 Soboleva N.N., Makarov A.V.**
Influence of high-temperature treatment conditions on the structure and tribological properties of a nickel-based laser clad coating

Chronicle

- 78 Grievous loss (Yu.A. Karpov)**

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ ПО ИХ ВЛИЯНИЮ НА ПОТЕРИ МЕТАЛЛОВ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ФЛОТАЦИИ

© 2021 г. **В.И. Брагин**^{1,2}, **Е.А. Бурдакова**^{1,2}, **Н.Ф. Усманова**^{2,1}, **А.И. Кинякин**¹

¹ Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск, Россия

² Институт химии и химической технологии (ИХХТ) СО РАН
Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр» (ФИЦ КНЦ) СО РАН,
г. Красноярск, Россия

Статья поступила в редакцию 01.07.21 г., доработана 26.07.21 г., подписана в печать 09.08.21 г.

Аннотация: Предложен метод быстрой оценки средней флотуемости минералов по данным кинетического опыта, без нахождения спектра флотуемости, при котором первые моменты распределения вычисляются по коэффициентам полиномиальной аппроксимации логарифмической формы кинетики. На примере медно-никелевой руды показано, что применение этого метода эффективно в многопараметрической задаче сравнительной оценки реагентов. Оцениваемые параметры (их 10) включали среднюю флотуемость целевых минералов (халькопирита и пентландита), пирротина и породы; коэффициенты селективности флотации целевых минералов относительно пирротина и породы; уровни потерь меди и никеля с хвостами коллективной флотации. Наглядное представление взаимосвязей параметров достигается использованием диаграмм, отображающих влияние флотационных реагентов на группы параметров: среднюю флотуемость, коэффициенты селективности, потери металлов и селективность относительно породы. Определено влияние бутилового ксантогената, аэрофлота, дизельного топлива, а также депрессоров пустой породы – карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и подкисленного жидкого стекла (при суммарном расходе собирателей – 130 г/т, дизельного топлива – 5–10 г/т, КМЦ – 200 г/т, жидкого стекла – 500 г/т) на оцениваемые параметры в условиях коллективной флотации. Установлено, что добавки аэрофлота и дизельного топлива к основному реагенту-собирателю – ксантогенату – повышают селективность флотации пентландита и халькопирита относительно пирротина и породообразующей составляющей. Введение в реагентный режим подкисленного жидкого стекла увеличивает селективность флотации сульфидов никеля и меди относительно породы. Добавки КМЦ ухудшают селективность флотации меди. Количественные эффекты каждого отдельного параметра учтены в интегральной рейтинговой оценке перспективности применения сочетаний реагентов для медно-никелевой руды по совокупности 10 параметров. Предложенный метод может быть в дальнейшем использован при массовой сравнительной оценке флотационных реагентов.

Ключевые слова: кинетика флотации, спектр флотуемости, моменты распределения, преобразование Лапласа, полиномиальная аппроксимация, коэффициенты селективности флотации, медно-никелевые руды.

Брагин В.И. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой обогащения полезных ископаемых Института цветных металлов и металловедения (ИЦМиМ), СФУ (660025, г. Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 95);
вед. науч. сотр. Института химии и химической технологии (ИХХТ) СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/24)
Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр» (ФИЦ КНЦ) СО РАН.
E-mail: vic.bragin@gmail.com.

Бурдакова Е.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых ИЦМиМ, СФУ;
науч. сотр. ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН. E-mail: kate-groo@yandex.ru.

Усманова Н.Ф. – канд. техн. наук, науч. сотр. ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН; доцент кафедры обогащения полезных ископаемых ИЦМиМ, СФУ. E-mail: usmanowa.natalia@yandex.ru.

Кинякин А.И. – аспирант кафедры обогащения полезных ископаемых ИЦМиМ, СФУ.
E-mail: mrak81083@mail.ru.

Для цитирования: Брагин В.И., Бурдакова Е.А., Усманова Н.Ф., Кинякин А.И. Комплексная оценка флотационных реагентов по их влиянию на потери металлов и селективность флотации. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 5. С. 4–12. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-4-12.

Comprehensive assessment of flotation reagents by their influence on metal losses and flotation selectivity

V.I. Bragin^{1,2}, E.A. Burdakova^{1,2}, N.F. Usmanova^{2,1}, A.I. Kinyakin¹

¹ Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

² Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» of the SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Received 01.07.2021, revised 26.07.2021, accepted for publication 09.08.2021

Abstract: The paper proposes a method for quick estimation of the average floatability of minerals according to the kinetic experiment, without finding the flotation spectrum where first moments of distribution are calculated by the coefficients of the polynomial approximation of the kinetic curve in the logarithmic form. An example of copper-nickel ore demonstrated that this method is effective in the multiparameter problem of comparative assessment of reagents. The ten parameters assessed included the average floatability of target minerals (chalcopyrite and pentlandite), pyrrhotite and rock; flotation selectivity coefficients of target minerals relative to pyrrhotite and rock; levels of copper and nickel losses with bulk flotation tailings. Interdependencies of parameters were visualized using diagrams showing the effect of flotation reagents on the groups of parameters: average floatability, selectivity coefficients, metal losses and selectivity relative to rock. The influence of butyl xanthate, aerofloat, diesel fuel, as well as gangue depressants – carboxymethyl cellulose (CMC) and acidified water glass (with a total consumption of collectors, diesel fuel, acidified water glass and CMC of 130 g/t, 5–10 g/t, 200 g/t, and 500 g/t, respectively) on the estimated parameters under collective flotation conditions was determined. It was found that the addition of aerofloat and diesel fuel to the main reagent collector – xanthate – increases the flotation selectivity of pentlandite and chalcopyrite relative to pyrrhotite and rock-forming component. The introduction of acidified water glass into the reagent scheme increases the flotation selectivity of nickel and copper sulfides relative to the rock. CMC additives impair the selectivity of copper flotation. The quantitative effects of each individual parameter were taken into account in the integral rating assessment of the prospects of using reagent combinations for copper-nickel ore by a set of ten parameters. The method proposed can be further used for the mass comparative evaluation of flotation reagents.

Keywords: flotation kinetics, flotation spectrum, moments of distribution, Laplace transformation, polynomial approximation, flotation selectivity coefficients, copper-nickel ores.

Bragin V.I. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of mineral processing of the School of Non-Ferrous Metals and Material Science of the Siberian Federal University (SNFMMS, SibFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, pr. Krasnoyarskii rabochii, 95); leading researcher of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ICCT SB RAS) (660036, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/24), Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» of the SB RAS. E-mail: vic.bragin@gmail.com.

Burdakova E.A. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of mineral processing, SNFMMS, SibFU; researcher of the ICCT SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» of the SB RAS. E-mail: kate-groo@yandex.ru.

Usmanova N.F. – Cand. Sci. (Eng.), researcher of the ICCT SB RAS, Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» of the SB RAS; associate prof. of the Department of mineral processing, SNFMMS, SibFU. E-mail: usmanowa.natalia@yandex.ru.

Kinyakin A.I. – postgraduate student of the Department of mineral processing, SNFMMS, SibFU. E-mail: mrak81083@mail.ru.

For citation: Bragin V.I., Burdakova E.A., Usmanova N.F., Kinyakin A.I. Comprehensive assessment of flotation reagents by their influence on metal losses and flotation selectivity. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 5. P. 4–12 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-4-12.

Введение

При оптимизации флотационной технологии возникает проблема компромисса между желанием максимально снизить потери металла с хвостами и получить в простой схеме флотации богатый концентрат, так как определяющая качество концентрата селективность флотации и собирательная способность реагентного режима в известной степени противоположны. Для руд, содержащих несколько полезных компонентов, которые перерабатываются по развитым селективным и коллективно-селективным схемам,

задача особенно сложна, если оценивать селективность реагентов непосредственно по качеству пенных продуктов.

В настоящей работе предлагается проводить комплексную оценку действия реагентов одновременно по уровню потерь ценного компонента с хвостами и по кинетическим характеристикам флотации различных минералов руды. Кинетика флотации — многофакторный процесс, на который влияют много составляющих: крупность флотуемых зерен [1–5], форма частиц [6, 7], размер

пузырька [8], гидрофобность минеральной поверхности [9], реагентный режим [10–12].

Впервые идея моделирования на основе использования распределения минеральных частиц по константе скорости флотации первого порядка (спектра флотуемости) была предложена в работе [13]. В дальнейшем подход получил широкое развитие. Методика исследования спектра флотуемости, примененная в данной работе, базируется на зависимости кинетики флотации от фракционного состава [14, 15]:

$$\bar{\gamma}(t) = (1 - \int_0^{\infty} e^{-kt} \gamma(k) dk)(1 - \gamma_0) = (1 - L[\gamma(k)])(1 - \gamma_0), \quad (1)$$

или

$$L[\gamma(k)] = 1 - \bar{\gamma}(t)/(1 - \gamma_0), \quad (2)$$

$$\gamma_u(k) = \gamma_0 \delta(k) + (1 - \gamma_0) \gamma(k), \quad (3)$$

где k — константа скорости флотации (флотуемость), 1/мин; $\gamma_u(k)$ — спектр флотуемости материала; $\gamma(k)$ — регулярная составляющая спектра флотуемости; γ_0 — сингулярная составляющая спектра флотуемости (нефлотуемый остаток); $L[\gamma(k)]$ — преобразование Лапласа функции $\gamma(k)$; $\bar{\gamma}(t)$ — кинетика флотации (извлечение или выход компонента в пену); $\gamma(k)$ — дельта-функция Дирака.

Методика экспериментального исследования

Исследование проведено на медно-никелевой руде, основные рудные минералы представлены халькопиритом, пентландитом, пирротинном. В породообразующей составляющей преобладают кварц, амфиболы, слоистые силикаты, оливин, гидроксиды железа. Моделировалась основная операция коллективной флотации. Крупность помола перед флотацией — 58–60 % класса –0,044 мм. Флотационные опыты проведены на лабораторной флотомашине 237 ФЛ с объемом камеры 0,75 л. Для снятия кинетических характеристик осуществлялся фракционный сьем пены в моменты времени от 15 с до 40 мин. Пенные и камерный продукты анализировались рентгенофлуоресцентным методом с определением массовой доли меди, никеля, серы. Содержание минералов (халькопирита, пентландита, пирротина) определялось пересчетом данных элементного анализа с исполь-

зованием содержаний элементов в минералах, установленных микронзондовым анализом. Содержание породы было определено как остаточное от указанных трех минералов.

Исследовалось влияние на флотацию добавок к ксантогенату реагентов — собирателей аэрофлота и дизельного топлива, а также депрессоров — карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и подкисленного жидкого стекла (ЖС). В качестве базового реагентного режима принят флотационный режим коллективной флотации, включающий следующие расходы реагентов: бутиловый ксантогенат калия — 85 г/т, аэрофлот НБА — 45 г/т. Дозировались к базовому режиму дополнительно аполярный собиратель (дизельное топливо) в количестве 5 и 10 г/т и депрессоры — КМЦ [16] и ЖС [17] в количестве 200 и 500 г/т соответственно. Проведено сравнение с флотацией одним бутиловым ксантогенатом калия в присутствии вспенивателя Т-92 с расходом 60 г/т.

Обработка и анализ экспериментальных данных

Математическая обработка экспериментальной кинетики флотации проводилась двумя методами, отличающимися по сложности и объему получаемых данных. Задача нахождения распределения флотуемости k (спектра флотуемости) по кинетике флотации представляет собой задачу обращения преобразования Лапласа этого распределения [18]. Методы обращения преобразования Лапласа детально разработаны в работе [19]. Как и многие обратные задачи, обращение преобразования Лапласа относится к некорректным [20]. На практике это означает, что при реально достижимой точности и воспроизводимости флотационного эксперимента обычные методы обращения будут давать неустойчивое решение. Необходимо использование в той или иной форме методов регуляризации. В общей форме такой алгоритм применен, например, в [21]. Обзор методов обращения преобразования Лапласа при исследовании флотационной кинетики и решение задачи методом разложения по полиномам Лагерра даны в работе [22].

Существуют более простые методы получения устойчивого решения уравнения (1), основанные на аппроксимации ожидаемого распределения какой-либо удобной функцией, на основе априорных предположений о виде спектра флотуемо-

сти. Часто используют аппроксимацию гамма-функцией, которая удовлетворительно аппроксимирует распределения многих свойств минеральных частиц [13, 23]. Использовались также другие аппроксимирующие функции. Решение уравнения в этом случае сводится к нахождению параметров соответствующего распределения.

Так как предшествующие исследования показали наличие в медно-никелевой руде двух существенно различающихся по скорости флотации составляющих, то в качестве модельного было принято бимодальное гамма-распределение [24]. Спектр флотиремости и кинетика флотации в этой модели представлены следующими выражениями:

$$\gamma_u(k) = \gamma_0 \delta(k) + (1 - \gamma_0) \times \left[\gamma_1 \frac{k^{p_1-1}}{\Gamma(p_1)} a_1^{-p_1} e^{-k/a_1} + \gamma_2 \frac{k^{p_2-1}}{\Gamma(p_2)} a_2^{-p_2} e^{-k/a_2} \right], \quad (4)$$

$$\bar{\gamma}(t) = (1 - \gamma_0) \left[\gamma_1 \left(1 - \left(\frac{1}{1 + a_1 t} \right)^{p_1} \right) + \gamma_2 \left(1 - \left(\frac{1}{1 + a_2 t} \right)^{p_2} \right) \right], \quad (5)$$

где Γ — гамма-функция Эйлера.

Подгонка модели выполнялась подбором параметров $a_1, a_2, p_1, p_2, \gamma_1$. Индексы при параметрах соответствуют номерам фракций: фракция 1 — материал с более высокой скоростью флотации, фракция 2 — с более низкой. Нефлотиремый остаток определялся экспериментально при максимальном времени флотации 40 мин.

На рис. 1 и 2 приведены результаты расчетов: спектры флотиремости и фракционный состав минералов для одного из опытов, иллюстрирующие возможности метода. Среднее отклонение модельной кинетики от экспериментальных данных не превышает 2 отн.%. Наиболее значительные отклонения (до 10 %) наблюдаются при времени флотации 15 с, т.е. в самом начале процесса, когда уровень и скорость выхода пены неустойчивы.

Таким образом, аппроксимация спектра флотиремости адекватной моделью, которой в данном случае являлось бимодальное гамма-распределение, позволяет получить развернутую и подробную информацию о фракционном составе материала. Однако в случае массового исследования такой состав информации представляется избыточным. Он затрудняет анализ результатов и увеличивает трудоемкость расчетов.

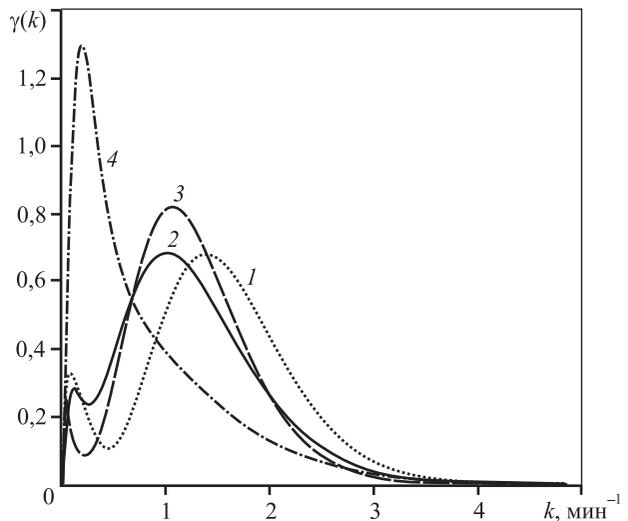


Рис. 1. Спектры флотиремости минералов
1 — халькопирит; 2 — пентландит; 3 — пирротин; 4 — порода
Fig. 1. Flotation spectra of minerals
1 — chalcopyrite; 2 — pentlandite; 3 — pyrrhotite; 4 — rock

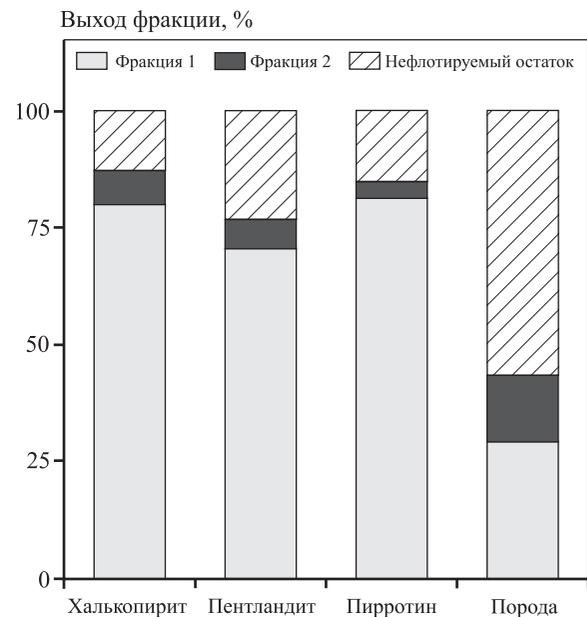


Рис. 2. Фракционный состав питания флотации
Fig. 2. Particle size distribution of flotation feed

При постановке исследований о влиянии реагентного режима на кинетику флотации сведения о законе распределения флотиремости в большинстве случаев избыточны. Для укрупненной оценки, как будет показано далее, достаточно определения средней флотиремости минерала

(первого момента спектра флотуемости). Эта задача, в отличие от общей, является корректно поставленной, что позволяет получать устойчивую оценку без использования модельного спектра даже в условиях значительных погрешностей флотационного кинетического опыта.

Использованная методика вычисления моментов спектра флотуемости основывается на взаимосвязи преобразования Лапласа $L[\gamma(k)]$ и производящей функции моментов $M(t)$ спектра флотуемости [25]:

$$M(t) = \int_0^{\infty} e^{kt} \gamma(k) dk, \quad (6)$$

$$L[\gamma(k)] = M(-t). \quad (7)$$

Логарифм производящей функции моментов раскладывается в степенной ряд:

$$\ln[M(t)] = \sum_{i=1}^{\infty} \chi_i t^i / i!, \quad (8)$$

где χ_i — i -й семиинвариант распределения $\gamma(k)$.

Таким образом, учитывая (2), получаем

$$\ln\left(1 - \frac{\bar{\gamma}(t)}{1 - \gamma_0}\right) = \sum_{i=1}^{\infty} \chi_i \frac{(-t)^i}{i!}, \quad (9)$$

или

$$\ln\left(\frac{1 - \gamma_0}{1 - \gamma_0 - \bar{\gamma}(t)}\right) = -\sum_{i=1}^{\infty} \chi_i \frac{(-t)^i}{i!}. \quad (10)$$

Полученное выражение соответствует принятой в обогащении традиции представления кинетики флотации в логарифмической форме и делает прозрачным физический смысл коэффициентов разложения. Используя определения семиинвариантов, можно записать:

$$\ln\left(\frac{1 - \gamma_0}{1 - \gamma_0 - \bar{\gamma}(t)}\right) = \bar{k}t - \sigma^2 \frac{t^2}{2} + g_1 \sigma^2 \sqrt{\sigma^2} \frac{t^3}{6}, \quad (11)$$

где \bar{k} — математическое ожидание флотуемости k (средняя флотуемость); σ^2 — дисперсия флотуемости k ; g_1 — коэффициент асимметрии распределения $\gamma(k)$.

Таким образом, предложенная формула позволяет находить математическое ожидание, дисперсию, коэффициент асимметрии и другие характеристики спектра флотуемости по коэффициентам полинома, аппроксимирующего кривую кинетики флотации в логарифмической форме.

В качестве показателей селективности далее использовано отношение средней флотуемости минералов в парах:

— халькопирит (пентландит)/пирротин — селективность по пирротину;

— халькопирит (пентландит)/порода — селективность по породе

Обсуждение результатов

По полученной в эксперименте кинетике флотации в каждом реагентном режиме рассчитаны средние флотуемости минералов, коэффициенты селективности флотации халькопирита и пентландита относительно пирротина и породы, определены содержания в камерном продукте меди и никеля.

На рис. 3—5 отображена средняя флотуемость минералов, коэффициенты селективности и потери металлов с хвостами соответственно. Каждая точка на диаграмме представляет кинетический флотационный опыт. В качестве начальной точки выбран флотационный режим на основе ксантогената и пенообразователя (ButX + T-92). Модификация этого режима — замена пенообразователя и части ксантогената аэрофлотом (ButX + Аэрофлот). Остальные опыты — добавки подкисленного жидкого стекла, КМЦ или дизельного топлива (ДТ) к этой собирательной смеси. Развитие реагентного режима от ксантогената и вспенивателя к более сложным составам представлено соединительными стрелками. Ход каждой линии

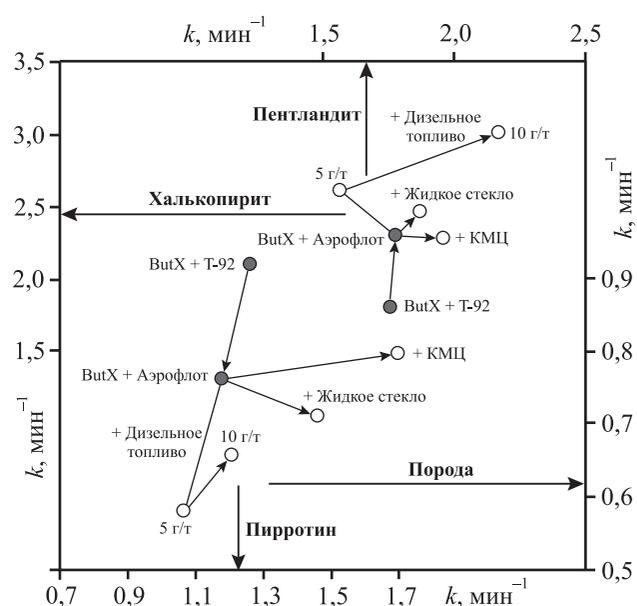


Рис. 3. Влияние реагентов на флотуемость минералов
Fig. 3. Influence of reagents on the floatability of minerals

показывает изменение одновременно двух параметров: средней флотуемости двух минералов (рис. 3), селективности по породе и пирротину (рис. 4) или селективности по породе и потерь металлов в хвостах (рис. 5). Для удобства также стрелками указаны числовые оси, на которых отображены соответствующие параметры.

Данные рис. 3 показывают, что добавки всех исследованных реагентов увеличивают флотуемость халькопирита. Флотуемость пентландита при изменении расхода аполярного собирателя изменяется неоднозначно, а добавка депрессоров несколько увеличивает скорость его флотации. Флотуемость породы при добавлении как собирателей, так и депрессоров снижается. Добавки аполярного собирателя неоднозначно влияют на флотуемость пирротина. Добавки депрессоров повышают флотуемость пирротина и пентландита.

Данные об изменении флотуемости минерала еще не позволяют сделать выводы о селективности процесса или уровне потерь металлов. Дополнительную информацию предоставляют коэффициенты селективности, определяемые как отношение флотуемостей целевых минералов и породы либо пирротина (рис. 4).

Данные рис. 4 показывают, что добавки всех исследованных собирателей (аэрофлота и дизельного топлива) увеличивают селективность флотации как пентландита, так и халькопирита относительно как пирротина, так и породы. В целом, наилучшие результаты по селективности демонстрирует совместное использование ксантогената, аэрофлота и дизельного топлива. Селективность аэрофлота может быть интерпретирована известным механизмом совместного действия собирателей с различными функциональными группами. Селективность дизельного топлива объясняется традиционным механизмом действия аполярных собирателей — закрепление на гидрофобных зернах и ускорение их флотации.

Действие депрессоров на селективность флотации неоднозначно. Жидкое стекло увеличивает селективность по породе для обоих металлов. КМЦ ухудшает селективность флотации в случае халькопирита и несколько улучшает в случае пентландита. Оба депрессора значительно ухудшают селективность флотации по отношению к пирротину. В сопоставлении с рис. 3 это связывается со значительным повышением флотуемости пирротина.

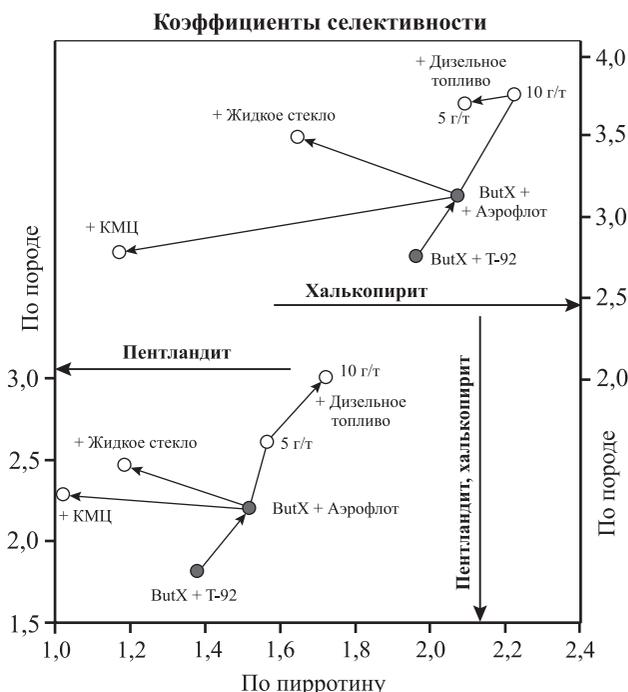


Рис. 4. Влияние реагентов на коэффициенты селективности флотации халькопирита и пентландита относительно пирротина и породы

Fig. 4. Influence of reagents on chalcopyrite and pentlandite flotation selectivity coefficients with respect to pyrrhotite and rock

Дополнительную информацию дает сопоставление селективности по породе и уровню потерь с хвостами (рис. 5). Данные этой диаграммы демонстрируют снижение потерь при использовании сочетаний собирателей, причем наибольший вклад вносит применение аэрофлота. Действие жидкого стекла на потери металлов различно для меди и никеля: потери меди существенно снижаются, а потери никеля остаются на прежнем уровне, что свидетельствует о различном характере потерь этих двух минералов. Действие КМЦ на потери металлов незначительно.

Выводы о выявленном многоплановом действии флотационных реагентов при коллективной флотации медно-никелевой руды удобно суммировать в виде рейтинговой оценки (см. таблицу). Оценка выполнена по следующим характеристикам действия реагентов: повышение скорости флотации минерала, увеличение селективности флотации металлов к пирротину и породе, снижение потерь металлов с хвостами. Рейтинговые оценки варьируют от уровня «— — —» (сильный

Рейтинговая оценка исследованных реагентов

Rating of reagents studied

Реагент	Повышение скорости флотации				Повышение селективности				Снижение потерь с хвостами	
	Cu	Ni	пирротина	породы	к пирротину		к породе		Cu	Ni
					Cu	Ni	Cu	Ni		
Аэрофлот	++	0+	—	---	++	++	++	++	+++	+++
ДТ	+++	++	—	---	++	++	++	+++	0—	0
КМЦ	0	+	+++	+	---	--	—	0+	0	0
ЖС	+	+	++	--	--	--	++	+	++	0—

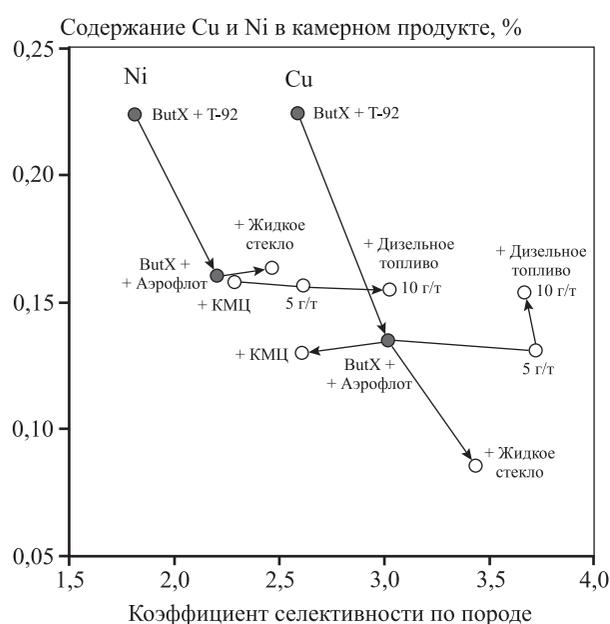


Рис. 5. Влияние реагентов на коэффициенты селективности флотации халькопирита и пентландита относительно породы и на потери металлов с хвостами

Fig. 5. Influence of reagents on chalcopyrite and pentlandite flotation selectivity coefficients with respect to rock and on metal losses with tailings

отрицательный эффект) до уровня «+++» (сильный положительный эффект). Оценка «+—» означает небольшое разнонаправленное влияние при разных расходах, оценки «0+» и «0—» — отсутствие действия или слабое положительное или отрицательное действие соответственно. Для удобного сопоставления показателей учтено, что в рамках использованной модели вещественного состава, где медь представлена полностью халькопиритом, а никель — пентландитом, скорость флотации меди равна скорости флотации халько-

пирита, а скорость флотации никеля равна скорости флотации пентландита. Поэтому скорость флотации и селективность отнесены к соответствующему металлу.

Выполненная рейтинговая оценка позволяет оценить перспективы различных реагентных режимов применительно к последующим исследованиям и разработке промышленной схемы. Однозначный вывод можно сделать относительно перспективы использования карбоксиметилцеллюлозы. Действие КМЦ на селективность по породе при незначительном количестве слоистых силикатов в руде незначительно, но существенно повышается скорость флотации пирротина и падают соответствующие индексы селективности. Дальнейшие работы с этим реагентом нецелесообразны.

Наиболее универсальным реагентом в этой связи представляется аэрофлот. Он повышает селективность флотации как халькопирита, так и пентландита по отношению как к пирротину, так и к породе. При этом он значительно снижает потери металлов с хвостами. Использование добавок дизельного топлива к смеси ксантогената и аэрофлота с расходом 5–10 г/т обеспечивает существенный прирост селективности при сохранении уровня потерь с хвостами. Однако применение этого реагента может оказать отрицательное влияние на последующую селекцию коллективного концентрата, если она будет проводиться. Не исключено, что одновременное применение подкисленного жидкого стекла дополнительно улучшит показатели селективности и потерь меди.

Для полного использования возможностей повышения селективности флотации необходимо изменение конфигурации схемы коллективного цикла.

Выводы и рекомендации

На примере исследований в коллективной флотации медно-никелевой руды предложен метод быстрой оценки средней флотуемости минералов по данным кинетического опыта, при котором первые моменты распределения вычисляются по коэффициентам полиномиальной аппроксимации логарифмической формы кинетики.

Оценены 10 параметров: средняя флотуемость целевых минералов (халькопирита и пентландита), пирротина и породы; коэффициенты селективности флотации целевых минералов относительно пирротина и породы; уровни потерь меди и никеля с хвостами коллективной флотации. По результатам проведенных исследований ранжированы эффекты испытанных реагентов — аэрофлота, дизельного топлива, жидкого стекла и КМЦ. Установлено, что селективность флотации пентландита и халькопирита относительно пирротина и породообразующей составляющей достигается за счет введения в реагентный режим к основному реагенту-собирателю (ксантогенату) аэрофлота и дизельного топлива. Добавки в реагентный режим депрессоров пустой породы, в частности подкисленного жидкого стекла, увеличивают селективность флотации сульфидов никеля и меди относительно минералов породы, в то время как введение КМЦ снижает селективность флотации меди.

Проведенная комплексная оценка флотационных реагентов с одновременным использованием характеристик потерь металлов в камерном продукте и индексов селективности флотации ценных минералов относительно пирротина и породы позволила систематизировать сведения о потенциале применения флотационных реагентов. Невысокая трудоемкость и надежность предложенного метода, относительно известного метода вычисления полного спектра флотуемости с последующим расчетом средней флотуемости, позволяют рекомендовать его для массовых сравнительных испытаний реагентов.

Исследование выявило возможности повышения селективности коллективной флотации медно-никелевой руды. В условиях простейшего коллективного цикла, включающего одну—две операции, реализовать потенциальную селективность невозможно. В этой связи можно рекомендовать постановку исследований более развитой флотационной схемы, предполагающей возможность выделения

потока материала, концентрирующего нераскрытые сростки минералов для последующего доизмельчения и перефлотации. Такая схема позволит реализовать выявленные возможности реагентов и повысить качество коллективного концентрата.

Работа выполнена в рамках проекта № 0287-2021-0014.

Acknowledgments: *The research was conducted under Project № 0287-2021-0014.*

Литература/References

1. Ai G., Yang X., Li X. Flotation characteristics and flotation kinetics of fine wolframite. *Powder Technol.* 2017. Vol. 305. P. 377—381. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.09.068>.
2. Yalcin E., Kelebek S. Flotation kinetics of a pyritic gold ore. *Int. J. Miner. Process.* 2011. Vol. 98. P. 48—54. DOI: 10.1016/j.minpro.2010.10.005.
3. Zhang J., Subasinghe N. Development of a flotation model incorporating liberation characteristics. *Miner. Eng.* 2016. Vol. 98. P. 1—8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.05.021>.
4. Rahman R.M., Ata S., Jameson G.J. The effect of flotation variables on the recovery of different particle size fractions in the froth and the pulp. *Int. J. Miner. Process.* 2012. Vol. 106—109. P. 70—77. DOI: 10.1016/j.minpro.2012.03.001.
5. Vinnett L., Marion C., Grammatikopoulos T., Waters K.E. Analysis of flotation rate distributions to assess erratic performances from size-by-size kinetic tests. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 149. Art. 106229. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106229>.
6. Szczerkowska S., Wiertel-Pochopien A., Zawala J., Larsen E., Kowalczyk P.B. Kinetics of froth flotation of naturally hydrophobic solids with different shapes. *Miner. Eng.* 2018. Vol. 121. P. 90—99. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.006>.
7. Ma G., Xia W., Xie G. Effect of particle shape on the flotation kinetics of fine coking coal. *J. Cleaner Product.* 2018. Vol. 195. P. 470—475. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.230>.
8. Eskanlou A., Huang Q., Chegeni M. H., Khalesi M. R., Abdollahy M. Determination of the mass transfer rate constant in a laboratory column flotation using the bubble active surface coefficient. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 156. Art. 106521. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106521>.
9. Kowalczyk P.B., Zawala J. A relationship between time of three-phase contact formation and flotation kinetics of naturally hydrophobic solids. *Colloids Surf., A.* 2016. Vol. 506. P. 371—377. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.07.005>.

10. Николаев А.А., Со Ту, Горячев Б.Е. Исследование закономерностей кинетики флотации неактивированного сфалерита композициями сульфгидрильных собирателей флотометрическим методом. *ГИАБ*. 2015. No. 9. С. 86—95.
Nikolaev A.A., So Tu, Goryachev B.E. Investigation of the regularities of the kinetics of flotation of non-activated sphalerite with compositions of sulfhydryl collectors by the flotation method. *GIAB*. 2015. No. 9. P. 86—95 (In Russ.).
11. Zhu H., Li Y., Lartey C., Li W., Qian G. Flotation kinetics of molybdenite in common sulfate salt solution. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 148. Art. 106182. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106182>.
12. Wang Z., Si J., Song Z., Zhang P., Wang J., Hao Y., Li W., Zhang P., Miao S. Precise and instrumental measurement of thermodynamics and kinetics of froth flotation by langmuir-blodgett technique. *Colloids Surf., A*. 2020. Vol. 605. Art. 125337. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125337>.
13. Imaizumi T., Inoue T. Kinetic considerations of froth flotation. In: *Proc. 6th Int. Mineral Processing Congress (Cannes)*. 1963. P. 581—593.
14. Тихонов О.Н. Закономерности эффективного разделения минералов в процессах обогащения полезных ископаемых. М.: Недра, 1984.
Tikhonov O.N. Regularities of the effective separation of minerals in the processes of mineral processing. Moscow: Nedra, 1984 (In Russ.).
15. Рубинштейн Ю.Б., Филиппов Ю.А. Кинетика флотации. М.: Недра, 1980.
Rubinshtein Yu.B., Filippov Yu.A. Flotation kinetics. Moscow: Nedra, 1980 (In Russ.).
16. Sibanda V., Khan R., Danha G. The effect of chemical reagents on flotation performance of a pentlandite ore: An attainable region approach. *Powder Technol.* 2019. Vol. 352. P. 462—469. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.04.062>.
17. Feng B., Zhang W., Guo Y., Peng J., Ning X., Wang H. Synergistic effect of acidified water glass and locust bean gum in the flotation of a refractory copper sulfide ore. *J. Cleaner Product.* 2018. Vol. 202. P. 1077—1084. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.214>.
18. Kapur P.C., Mehrotra S.P. Estimation of the flotation rate distributions by numerical inversion of the Laplace transform. *Chem. Eng. Sci.* 1974. Vol. 29. P. 411—415.
19. Рябов В.М. Численное обращение преобразования Лапласа. СПб.: Изд-во СПбУ, 2013.
Ryabov V.M. Numerical inversion of the Laplace transform. St. Petersburg: St. Petersburg University Press, 2013 (In Russ.).
20. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. 3-е изд. М.: Наука, 1986.
Tikhonov A.N., Arsenin V.Ya. Methods for solving ill-posed problems. 3rd ed. Moscow: Nauka, 1986 (In Russ.).
21. Коновалов С.А., Тихонов О.Н. Флотометрический анализ с применением вариационного принципа в методе регуляризации. *Цветная металлургия*. 1982. No. 1. С. 100—105.
Kononov S.A., Tikhonov O.N. Flotometric analysis using the variational principle in the regularization method. *Tsvetnaya metallurgiya*. 1982. No. 1. P. 100—105 (In Russ.).
22. Pascual R.L., Whiten W.J. The determination of floatability distribution from laboratory batch cell tests. *Miner. Eng.* 2015. Vol. 83. P. 1—12. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.08.007>.
23. Harris C.C., Chakravarti A. Semi-batch froth flotation kinetics: species distribution analysis. *Trans.-Soc. Min. Eng., AIME*. 1970. Vol. 247. P. 162—172.
24. Bu Xiangning, Xie Guangyuan, Peng Yaoli, Ge Linhan, Ni Chao. Kinetics of flotation. Order of process, rate constant distribution and ultimate recovery. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2016. Vol. 53. P. 342—365.
25. Королюк В.С., Портенко Н.И., Скороход А.В., Турбин А.Ф. Справочник по теории вероятностей и математической статистике. М.: Наука, 1985.
Korolyuk V.S., Portenko N.I., Skorokhod A.V., Turbin A.F. Handbook of probability and mathematical statistics. Moscow: Nauka, 1985 (In Russ.).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АВТОКЛАВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНОГО ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ПРИСУТСТВИИ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА

© 2021 г. Э.Б. Колмачихина, Т.Н. Луговицкая, М.А. Третьяк, К.Д. Наумов

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

Статья поступила в редакцию 19.01.21 г., доработана 17.03.21 г., подписана в печать 22.03.21 г.

Аннотация: Изучены физико-химические закономерности автоклавного окислительного сернокислотного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата. Установлено влияние концентрации лигносульфоната ($C_{\text{ЛСН}} = 0,2 \pm 0,8 \text{ г/дм}^3$), продолжительности выщелачивания ($\tau = 20 \pm 120 \text{ мин}$), температуры ($T = 393 \pm 423 \text{ К}$) и парциального давления кислорода ($P_{\text{O}_2} = 0,3 \pm 0,7 \text{ МПа}$) на степень извлечения цинка и железа в раствор, а также на гранулометрический состав кеков. Показано, что введение ЛСН позволяет интенсифицировать процессы извлечения цинка и железа. За 120 мин выщелачивания при $C_{\text{ЛСН}} = 0,6 \pm 0,8 \text{ г/дм}^3$ максимальное извлечение цинка составляет 89 %, железа – 37 %. Частный порядок реакции по лигносульфонату для сфалерита равен 0,3, для сульфидов железа – 0,9. Выявлено неоднозначное влияние повышения температуры на исследуемый процесс. Увеличение температуры с 413 до 423 К приводит к снижению извлечения цинка на 3–4 % вследствие формирования серосульфидных агрегатов крупностью более 150 мкм. Рассчитаны величины кажущейся энергии активации (E_a) выщелачивания сфалерита и сульфидов железа в присутствии лигносульфоната – соответственно 30 и 45 кДж/моль. Обнаружено, что увеличение парциального давления кислорода с 0,3 до 0,5 МПа оказывает положительное влияние на выщелачивание и позволяет повысить извлечение в раствор цинка (на 22 %) и железа (на 27 %). Однако при повышении парциального давления кислорода до 0,7 МПа в присутствии ЛСН после 40 мин ведения процесса отмечалось снижение скорости выщелачивания сульфида цинка, что могло быть связано с деструкцией лигносульфоната. Выявлено, что величины частных порядков реакций выщелачивания по кислороду составляют 1,2 для сфалерита и 2,5 для сульфидов железа.

Ключевые слова: автоклавное выщелачивание, лигносульфонат, кинетика, сфалерит, кажущаяся энергия активации, порядок реакции.

Колмачихина Э.Б. – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры металлургии цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Луговицкая Т.Н. – канд. техн. наук, доцент-исследователь кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: t.n.lugovitskaya@urfu.ru.

Третьяк М.А. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: mtret'yak144@gmail.com.

Наумов К.Д. – канд. техн. наук, инженер кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

Для цитирования: Колмачихина Э.Б., Луговицкая Т.Н., Третьяк М.А., Наумов К.Д. Физико-химические закономерности автоклавного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата в присутствии лигносульфоната. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 5. С. 13–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-13-24.

Physical and chemical regularities of zinc sulfide concentrate pressure leaching in the presence of lignosulfonate

E.B. Kolmachikhina, T.N. Lugovitskaya, M.A. Tret'yak, K.D. Naumov

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Received 19.01.2021, revised 17.03.2021, accepted for publication 22.03.2021

Abstract: The study covers physical and chemical regularities of zinc sulfide concentrate oxygen pressure leaching in sulfuric acid. The effect of lignosulfonate concentration ($C_{\text{LSN}} = 0.2 \pm 0.8 \text{ g/dm}^3$), leaching time ($\tau = 20 \pm 120 \text{ min}$), temperature ($T = 393 \pm 423 \text{ K}$), and oxygen partial pressure ($P_{\text{O}_2} = 0.3 \pm 0.7 \text{ MPa}$) on the degree of zinc and iron extraction into the solution and on the cake grain-size distribution was established. It was shown that lignosulfonate additive intensifies zinc and iron extraction into the solution. Maximum extraction of zinc and iron was 89 and 37 %, respectively, for 120 min of leaching at $C_{\text{LSN}} = 0.6 \pm 0.8 \text{ g/dm}^3$. The differential rate law with respect to lignosulfonate was 0.3 for sphalerite, and 0.9 for iron sulfides. A controversial influence of rising temperature on the process under investigation was found. Temperature

elevation from 413 to 423 K leads to a decrease in zinc extraction by 3–4 % due to the formation of sulfur-sulfide aggregates over 150 μm in size. The calculated values of apparent activation energy (E_a) of sphalerite and iron sulfide leaching in the presence of lignosulfonate were 30 and 45 kJ/mole, respectively. It was found out that an increase in oxygen partial pressure from 0.3 to 0.5 MPa has a positive influence on leaching and increases extraction of zinc and iron by 22 and 27 %, respectively. However, an increase in oxygen partial pressure up to 0.7 MPa in the presence of lignosulfonate after 40 min of leaching led to a decrease in leaching rate, possibly as a result of lignosulfonate destruction. It was found that differential rate laws with respect to oxygen are 1.2 for sphalerite and 2.5 for iron sulfides.

Keywords: pressure leaching, lignosulfonate, kinetics, sphalerite, apparent activation energy, rate law.

Kolmachikhina E.B. – Cand. Sci. (Eng.), senior engineer of the Department of non-ferrous metallurgy of the Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Lugovitskaya T.N. – Cand. Sci. (Eng.), assistant prof. of the Department of non-ferrous metallurgy of the UrFU. E-mail: t.n.lugovitskaya@urfu.ru.

Tret'yak M.A. – postgraduate student of the Department of non-ferrous metallurgy of the UrFU. E-mail: mtretyak144@gmail.com.

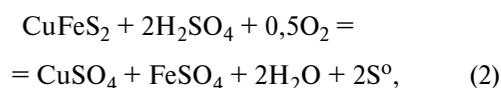
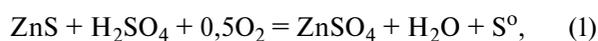
Naumov K.D. – Cand. Sci. (Eng.), engineer of the Department of non-ferrous metallurgy of the UrFU. E-mail: naumov.konstantin@urfu.ru.

For citation: Kolmachikhina E.B., Lugovitskaya T.N., Tret'yak M.A., Naumov K.D. Physical and chemical regularities of zinc sulfide concentrate pressure leaching in the presence of lignosulfonate. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 5. P. 13–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-13-24.

Введение

Технологии производства цинка из сульфидного рудного сырья чрезвычайно разнообразны. Известны пирометаллургические, гидрометаллургические и комбинированные методы. Несмотря на многообразие способов, около 85 % мирового производства цинка приходится на традиционную технологию (обжиг—выщелачивание—электролиз) [1].

Альтернативой традиционной технологии является автоклавное окислительное выщелачивание, которое выгодно отличается своей высокой интенсивностью, экологической безопасностью и возможностью автоматизации [2, 3]. Важная особенность процесса автоклавного выщелачивания сульфидных цинковых концентратов — образование при температуре >386 K расплавленной элементной серы, оказывающей лимитирующее действие на извлечение цветных металлов [4, 5]. Ранее (до 80-х годов прошлого столетия) автоклавное выщелачивание ограничивалось температурами ниже плавления серы. Однако способность ряда поверхностно-активных веществ (ПАВ), в частности лигносульфонатов (ЛСН) [6], устранять влияние расплавленной элементной серы [7], образующейся по реакциям [8]:



позволила повысить температуру выщелачивания до 413–423 K и, тем самым, устранить образова-

ние серосульфидных гранул, увеличить извлечение ценных компонентов и получить серу в виде отдельного продукта [6–9].

Среди перспективных ПАВ для автоклавного выщелачивания сульфидных концентратов были исследованы: экстракт квебрахо, о-, м-фенилендиамины, ароматические аминопроизводные, высокомолекулярные тиоэфиры (сульфаны), Циатим и некоторые другие [7, 10–14]. Однако ЛСН до сих пор остается самым часто используемым реагентом при автоклавном выщелачивании вследствие его высокой эффективности и низкой стоимости. Несмотря на многочисленность исследований, посвященных переработке рудного цинкового сырья в автоклавных условиях, вопросы влияния ПАВ на превращения минералов в составе полиметаллических концентратов изучены недостаточно. Кроме того, тенденция развития рудной базы указывает на возрастающие масштабы добычи более бедных полиметаллических цинковых руд, рациональная переработка которых возможна непосредственным гидрометаллургическим вскрытием с использованием автоклавного выщелачивания. Поэтому исследования, направленные на изучение процессов автоклавного выщелачивания цинкового сырья, включающие подбор ПАВ и режимных параметров (температуры, парциального давления кислорода и пр.), являются весьма актуальными и будут иметь практическую значимость.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния ЛСН, температуры, парциального

давления кислорода и продолжительности процесса на физико-химические закономерности автоклавного сернокислотного выщелачивания Учалинского цинкового концентрата.

Методика эксперимента

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали: цинковый концентрат Учалинского месторождения марки КЦ-4, лигносульфонат технический (ЛСН) Соликамского ЦБК; серную кислоту H_2SO_4 (ХЧ), технический кислород (из баллонов), нонагидрат сульфата железа (III) — $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (Ч).

Цинковый концентрат с крупностью фракций —150 мкм не менее 90 % и влажностью 3,5 % содержал, %: 45,6Zn, 9,25Fe, 1,17Cu, 30,15S, 0,25As, 1,2SiO₂. Основными сульфидными минералами являлись сфалерит (69,5 %) и пирит (12,9 %). Пустая порода была представлена доломитом (4,2 %), кизеритом (7,7 %), оксидами кремния (1,2 %). Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в CuK_{α} -излучении в диапазоне $2\theta = 0 \div 85$ град.

Используемый образец ЛСН представлял собой кристаллический порошок желтого цвета со средневзвешенной молекулярной массой 9250, содержащий, %: 29,0С; 54,5O; 5,5S; 6,6Na; 0,04К; 4,36Н.

Исходный раствор ЛСН с концентрацией $C_{ЛСН} = 60$ г/дм³ и рН = 4,9±5,0 готовили растворением порошка полимера в дистиллированной воде при перемешивании на магнитной мешалке в течение 15 мин при $T = 298$ К. Рабочие растворы $C_{ЛСН} = 0,2 \div 0,8$ г/дм³ получали непосредственным введением аликвотного количества раствора ЛСН в пульпу выщелачивания.

Растворы серной кислоты постоянного состава $C_{H_2SO_4} = 120$ г/дм³ готовили по общепринятым методикам.

Автоклавное окислительное выщелачивание цинкового концентрата

Опыты проводили в автоклавной титановой установке системы Вишневого объемом 1 дм³, снабженной перемешивающим, терморегулирующим, пробоотборным и контрольно-измерительными средствами. Коэффициент заполнения реактора задавали на уровне 0,6.

Исследовали влияние концентрации ЛСН ($C_{ЛСН} = 0,2 \div 0,8$ г/дм³), температуры ($T = 393 \div 423$ К), продолжительности выщелачивания ($\tau = 20 \div$

$\div 120$ мин) и парциального давления кислорода ($P_{O_2} = 0,3 \div 0,7$ МПа) при постоянных плотности пульпы (по массе, Ж : Т = 10 : 1) и скорости перемешивания (1000 об/мин, мешалка трехлопастная импеллерная) на показатели процесса.

Концентрат предварительно измельчали и подвергали сухой классификации. Навеску концентрата помещали в автоклав, распульповывали раствором серной кислоты и добавляли раствор ЛСН. Автоклав герметизировали и нагревали до заданной температуры, после чего подавали кислород до требуемого парциального давления, автоматически поддерживая температуру с точностью ±2 К. В процессе выщелачивания отбирали пробы по 20 см³ через каждые 20 мин. Пульпу после выщелачивания фильтровали. Фильтрат и промывную воду анализировали на содержание цинка и железа (общее) с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (novAA 300, Analytik Jena, Германия). Кек промывали дистиллированной водой, сушили и взвешивали. Гранулометрический состав кека определяли с использованием ситового метода, лазерного дифракционного анализатора размера частиц HELOS&RODOS (Sympatec GmbH, Германия) и микроскопа «Микромед 3» (ООО «Оптические приборы», г. С.-Петербург).

Влияние ЛСН на восстановление ионов Fe^{3+}

Герметичные титановые реакторы объемом 0,1 дм³ заполняли раствором (коэффициент заполнения 0,6), содержащим 50 г/дм³ H_2SO_4 , 0,2 г/дм³ ЛСН, 0,35–2,5 г/дм³ Fe^{3+} , и перемешивали при температуре 393 К в течение 40 мин. Растворы анализировали на содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} титриметрическим методом.

Обработка экспериментальных данных

Степень извлечения металлов (α_{Zn} , α_{Fe} , %) оценивали, учитывая объемы отбираемых проб по формуле

$$\alpha_{Me}^i = \frac{C^i (V - v(i-1)) + \sum_{j=1}^{i-1} (C^j v)}{G_{Me}} \cdot 100, \quad (3)$$

где α_{Me}^i — степень извлечения металла к моменту отбора i -й пробы, %; C^i — концентрация металла в i -й пробе, г/дм³; v — объем пробы, дм³; V — исходный объем раствора выщелачивания, дм³; G_{Me} — масса металла в навеске концентрата, г.

Экспериментальные данные обрабатывали с использованием уравнения Ерофеева—Колмогорова, подбирая коэффициенты уравнения. Отдельные эксперименты описывали двумя уравнениями, так как характер кривых извлечения менялся. На представленных далее рисунках значками на графиках показаны экспериментальные данные, а линиями — описание процесса уравнением

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (4)$$

где k, n — коэффициенты; τ — продолжительность выщелачивания, мин.

Коэффициент n уравнения (4) характеризовал режим протекания процесса: при $n < 1$ реакция лимитируется диффузией, при $n > 1$ — химической реакцией.

На основе полученных данных двумя способами были рассчитаны величины кажущейся энергии активации (E_a , кДж/моль): в первом варианте определяли время достижения заданной степени извлечения, во втором — устанавливали мгновенную скорость процесса через построение касательных к кривым $\alpha_{Zn}, \alpha_{Fe} = f(\tau)$.

Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации ЛСН на показатели выщелачивания

На рис. 1 представлены кинетические зависимости извлечения цинка и железа в раствор выщелачивания — $\alpha_{Zn}, \alpha_{Fe} = f(\tau)$. Их характер менялся с введением ЛСН в растворы. На этих зависимостях условно можно выделить два участка: резкого роста процесса извлечения и замедления (рис. 1, а, кр. 1–3).

В отсутствие ЛСН наибольший прирост содержания ионов цинка и железа в растворе наблюдали в первые 20 мин эксперимента (рис. 1, кр. 1, 1'). Судя по дальнейшему резкому снижению скорости накопления ионов цинка и железа, уже через $\tau = 30\div 40$ мин окислительной обработки растворение минералов замедлялось вследствие образования элементарной серы. При этом в нерастворимых остатках преобладали сфероидальные агрегаты размером свыше 200 мкм (рис. 2, а). В целом за время выщелачивания 2 ч

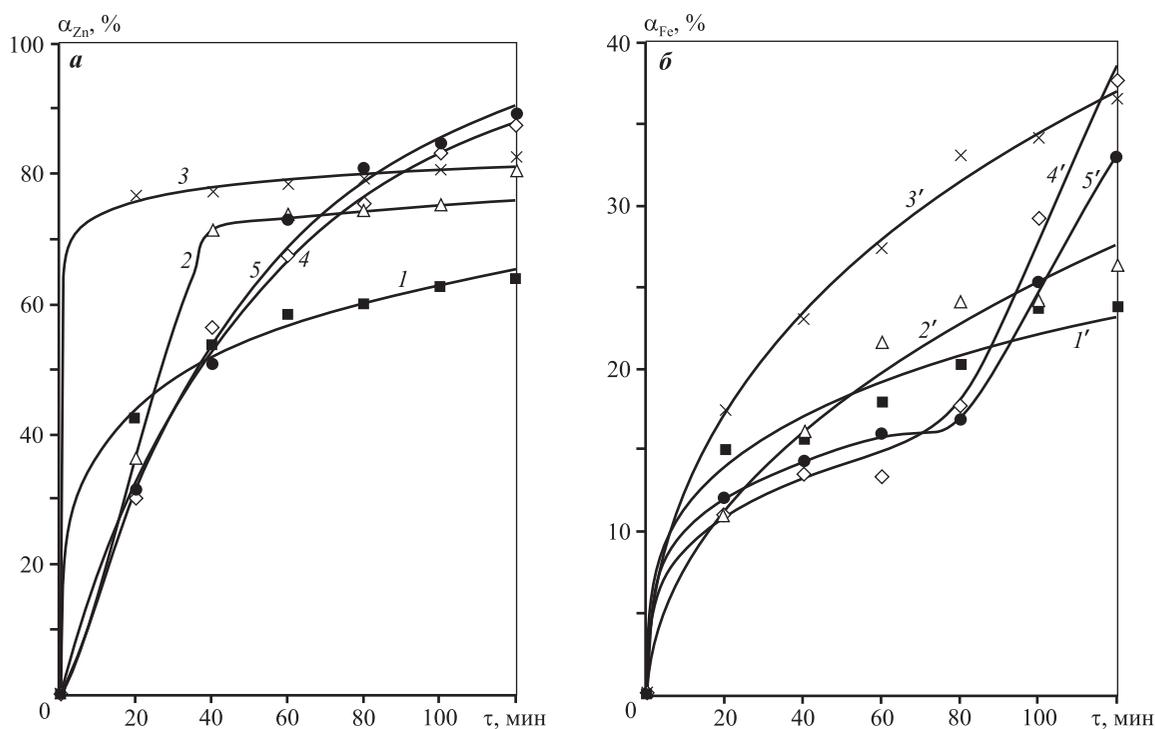


Рис. 1. Влияние продолжительности процесса выщелачивания цинка (а) и железа (б) при различной концентрации ЛСН ($T = 413 \text{ K}, P_{O_2} = 0,5 \text{ МПа}$)

$C_{\text{ЛСН}}, \text{ г/дм}^3$: 1, 1' — 0; 2, 2' — 0,2; 3, 3' — 0,4; 4, 4' — 0,6; 5, 5' — 0,8

Fig. 1. Effect of zinc (а) and iron (б) leaching time at different lignosulfonate concentrations ($T = 413 \text{ K}, P_{O_2} = 0.5 \text{ MPa}$)

$C_{\text{LSN}}, \text{ g/dm}^3$: 1, 1' — 0; 2, 2' — 0.2; 3, 3' — 0.4; 4, 4' — 0.6; 5, 5' — 0.8

при отсутствии ЛСН в раствор извлекали не более 64 % цинка и 23 % железа.

Добавка 0,2 г/дм³ ЛСН продлевала период активного перехода ионов цинка в раствор еще на 20 мин, после чего процесс растворения сфалерита практически останавливался (см. рис. 1). Увеличение дозировки ЛСН до 0,4 г/дм³ позволяло повысить извлечение цинка и железа в первые 20 мин эксперимента на 41 и 6 % соответственно. Периоды замедления на кинетических зависимостях при $C_{\text{ЛСН}} = 0,2 \div 0,4$ г/дм³ (рис. 1, а, кр. 2 и 3) возникают вследствие окклюдирующего действия образованной элементной серой в процессе выщелачивания. Это подтверждается и гранулометрическим анализом кека (рис. 2, б и в). Остаток после выщелачивания характеризовался крупными сфероидами размером ≥ 5 мм.

Увеличение $C_{\text{ЛСН}}$ до 0,6—0,8 г/дм³ приводило к снижению скорости извлечения цинка в раствор в первые 20—40 мин выщелачивания (рис. 1, а, кр. 4, 5), что может быть связано с недостаточным содержанием в пульпе ионов Fe^{3+} , обладающих каталитическим эффектом в исследуемых условиях [15], а также с закономерностями восстановления ферри-ионов макромолекулой ЛСН. Последнее подтверждается рядом дополнительных эксперимен-

тов, направленных на оценку восстановительной активности ЛСН. Для этого модельные растворы, содержащие ЛСН, H_2SO_4 , ионы Fe^{3+} , нагревали и при перемешивании выдерживали при $T = 393$ К в течение 40 мин. Анализ содержания ионов Fe^{2+} после температурной обработки в присутствии ЛСН приведен в табл. 1. Показано, что ЛСН восстанавливал часть ионов Fe^{3+} , и чем выше была исходная концентрация ионов Fe^{3+} , тем больше ионов восстанавливалось.

В целом, за время выщелачивания 2 ч при максимальном содержании ЛСН в пульпе выщелачивания извлекали 87—89 % цинка. При этом в кеке серосульфидных гранул не обнаруживали, 80 % частиц имели размер не более 200 мкм (рис. 2, г, д и рис. 4, кр. 4).

Таким образом, несмотря на различия кинетики растворения сфалерита (особенно в первые 20—40 мин выщелачивания), общее извлечение цинка за 120 мин с увеличением концентрации ЛСН с 0,2 до 0,8 г/дм³ возрастало с 80,3 до 89,2 %. Однако наибольший прирост извлечения цинка наблюдали при добавлении 0,2 г/дм³ ЛСН, он составил 18,9 %. Дальнейшее введение ЛСН до 0,4 г/дм³ и более приводило к незначительному приросту извлечения цинка на 5,0—1,7 %. Последнее под-

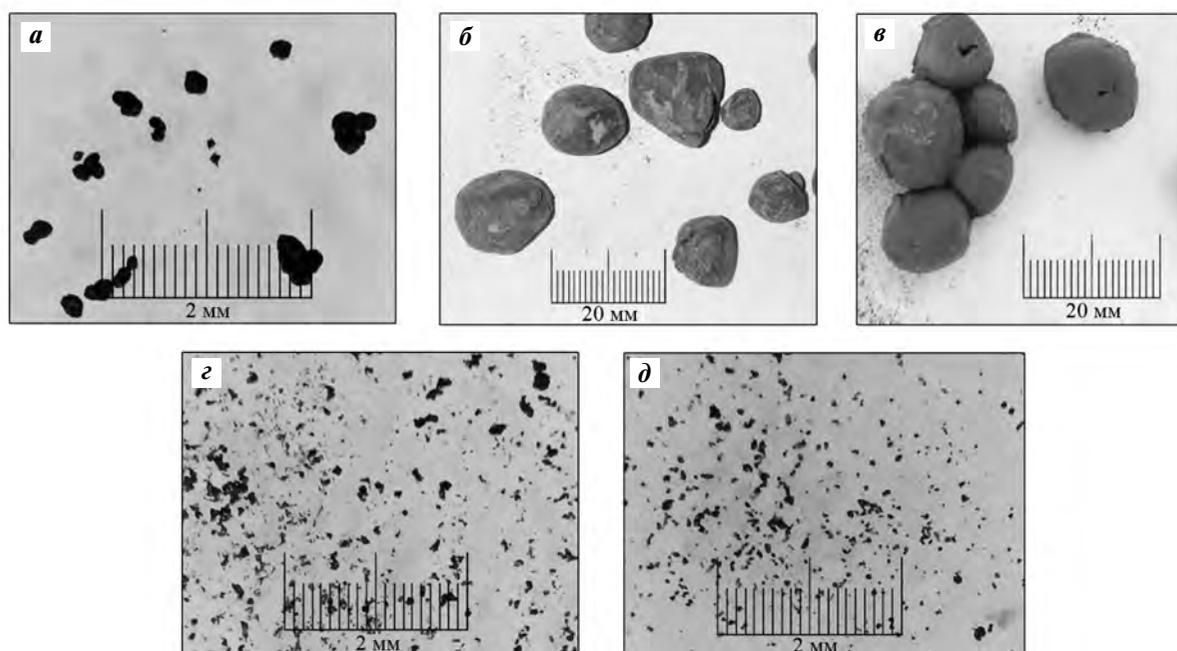


Рис. 2. Кек после автоклавного выщелачивания цинкового концентрата ($T = 413$ К, $P_{\text{O}_2} = 0,5$, МПа)
 $C_{\text{ЛСН}}$, г/дм³: а – 0; б – 0,2; в – 0,4; г – 0,6; д – 0,8

Fig. 2. Cake after zinc concentrate pressure leaching ($T = 413$ K, $P_{\text{O}_2} = 0.5$ MPa)
 C_{LSN} , g/dm³: а – 0; б – 0.2; в – 0.4; г – 0.6; д – 0.8

Таблица 1. Влияние ЛСН на содержание ионов железа в сернокислом растворе до ($C^{\text{исх}}$) и после ($C^{\text{кон}}$) температурной обработки ($C_{\text{ЛСН}} = 0,2 \text{ г/дм}^3$, $T = 393 \text{ К}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 50 \text{ г/дм}^3$, $\tau = 40 \text{ мин}$)

Table 1. Effect of LSN on the content of iron ions in the sulfuric acid solution before (C^{init}) and after (C^{fin}) temperature treatment ($C_{\text{LSN}} = 0.2 \text{ g/dm}^3$, $T = 393 \text{ K}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 50 \text{ g/dm}^3$, $\tau = 40 \text{ min}$)

Концентрация, мг/дм ³		[Fe ²⁺], %
$C_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{исх}}$	$C_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{кон}}$	
350	73	20,9
610	165	27,0
1280	197	15,4
2500	222	8,88

Примечание. В исходном растворе отсутствовали ионы Fe²⁺.

тверждается и расчетным порядком реакции выщелачивания сфалерита по ЛСН, равным 0,3 при степени извлечения цинка 80 %.

Поведение железосодержащих минералов при выщелачивании в присутствии ЛСН имело общие черты с поведением цинка. Так, наибольший прирост концентрации ионов железа наблюдали в первые 20 мин эксперимента, причем переход железа в раствор без добавок был выше, чем в случае присутствия ЛСН (рис. 1, б). Некоторое отклонение наблюдали при использовании $C_{\text{ЛСН}} = 0,4 \text{ г/дм}^3$.

При добавлении ЛСН в количестве 0,6–0,8 г/дм³ отмечали длительный период ($\tau = 20 \div 80 \text{ мин}$) медленного роста (на 1–2 %) концентрации ионов железа (период замедления выщелачивания). Однако после преодоления этого периода извлечение железа увеличивалось на 8,5–11,6 и 7,5–8,5 % соответственно.

Причиной возникновения периодов замедления и активации, вероятнее всего, является преимущественное окисление сульфида цинка в первые 60–80 мин эксперимента. Через 80 мин автоклавного выщелачивания цинк на >70÷80 % переведен в раствор. После этого интенсифицируются процессы окисления элементарной серы и создаются условия для беспрепятственного разложения железосодержащих сульфидов [16].

Расчетная величина частного порядка реакции выщелачивания сульфидов железа по ЛСН в диа-

пазоне $C_{\text{ЛСН}} = 0,2 \div 0,4$ и $0,6 \div 0,8 \text{ г/дм}^3$ составила 0,2 и 0,9 соответственно.

Влияние температуры на показатели выщелачивания

Эксперименты в отсутствие ЛСН показали закономерный рост перехода металлов в раствор с повышением температуры: извлечение цинка и железа возрастало с 50 до 57 % и с 13 до 20 % при $T = 393$ и 423 К соответственно за первые 40 мин (рис. 3). Однако при увеличении температуры и продолжительности выщелачивания переход цинка в раствор замедлялся: его общее извлечение за 120 мин снижалось с 64 % при 403 К до 60,7 % при 423 К. Извлечение железа нелинейно возрастало с ростом температуры. Так, например, повышение температуры от 393 до 403 К приводило к увеличению абсолютного извлечения железа на 5 %, с 403 до 413 К — на 3 %, с 413 до 423 К — на 2 %.

Повышение температуры способствовало увеличению размера частиц кека: при $T = 403 \div 413 \text{ К}$ более 80 % частиц были крупностью 180–365 мкм, при $T = 423 \text{ К}$ кек состоял из серосульфидных гранул крупностью 3–5 мм (рис. 4, кр. 1, 2 и рис. 5). Состав кеков после выщелачивания представлен в табл. 2.

В целом снижение извлечения цинка при увеличении температуры связано с интенсификацией окклюдирующего действия образованной элементарной серой вследствие снижения ее вязкости (с $0,047 \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 403 \text{ К}$ до $0,0262 \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 423 \text{ К}$ [17, 18]) и поверхностного натяжения (с $59,93 \text{ мН/м}$ при $T = 403 \text{ К}$ до $57,55 \text{ мН/м}$ при $T = 423 \text{ К}$ [19]).

На графиках $\alpha_{\text{Zn}} = f(\tau)$ в присутствии ЛСН при различных температурах (рис. 6, а, кр. 1–3)

Таблица 2. Состав кеков, полученных после выщелачивания при различных температурах в отсутствие ЛСН

Table 2. Composition of cakes obtained after leaching at different temperatures in the absence of LSN

$T, \text{ К}$	Состав кека, %				
	ZnS	CuFeS ₂	FeS ₂	S	Прочие
393	55,41	4,18	26,41	11,23	2,78
403	48,77	4,08	18,04	22,52	6,60
413	48,03	3,63	17,56	21,22	9,56
423	52,34	3,61	17,34	25,95	0,76

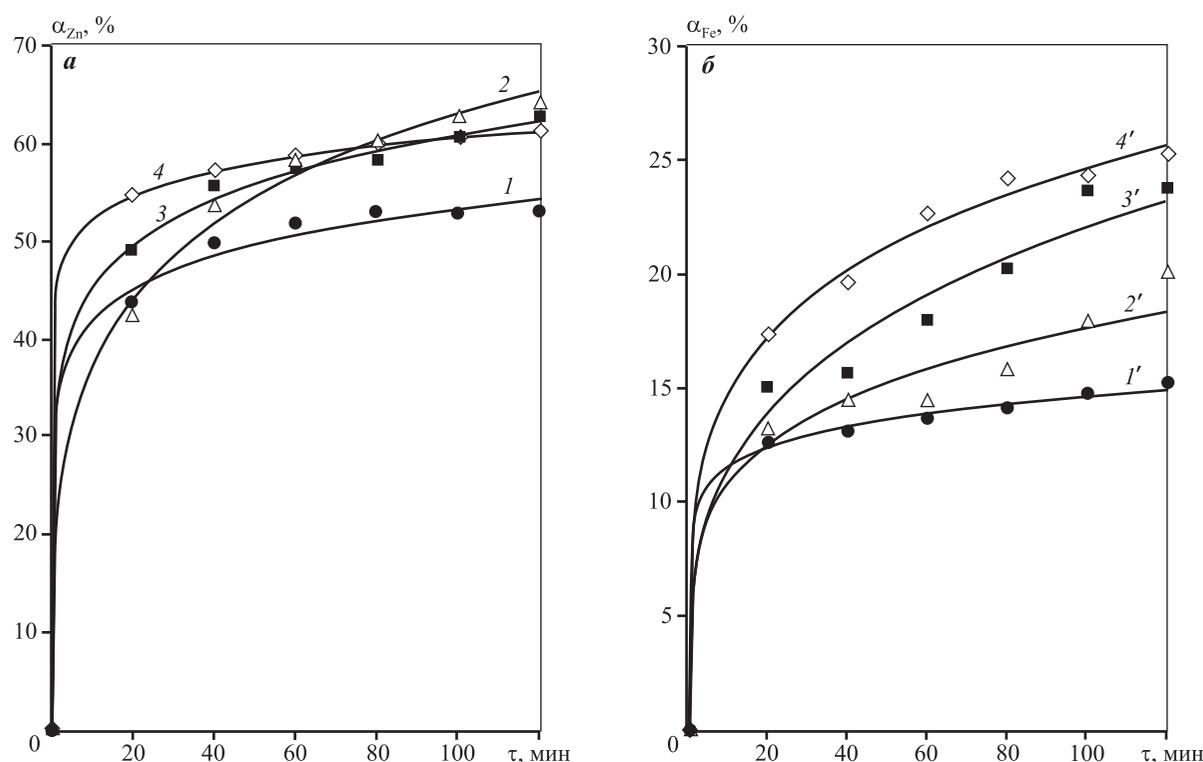


Рис. 3. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение цинка (а) и железа (б) при различной температуре процесса в отсутствие ЛСН ($P_{O_2} = 0,5$ МПа)

$T, K: 1, 1' - 393; 2, 2' - 403; 3, 3' - 413; 4, 4' - 423$

Fig. 3. Effect of leaching time on zinc (a) and iron (б) recovery at different process temperatures in the absence of LSN ($P_{O_2} = 0.5$ MPa)

$T, K: 1, 1' - 393; 2, 2' - 403; 3, 3' - 413; 4, 4' - 423$

и определенной продолжительности процесса формировался перегиб, характеризующий смену активного прироста извлечения на более медленный, что связано с блокированием поверхности минералов продуктами реакций. Причем чем выше температура, тем раньше наблюдался перегиб: так, например, при $T = 393$ К (кр. 1 на рис. 6, а) смена режима происходила при $\tau = 80$ мин, при $T = 413$ К — при $\tau = 60$ мин (кр. 2, рис. 6, а), при $T = 423$ К — при $\tau = 40$ мин. Поведение железа при выщелачивании также описывалось периодами замедления и активации (кр. 1'–3', рис. 6, б). При $T = 393, 413$ и 423 К начало периода активации наблюдали при $\tau = 80$ и 60 мин процесса выщелачивания.

Как известно, факторами, определяющими величину кажущейся энергии активации (E_a) окисления сфалерита, являются состав цинковых концентратов, содержание железа в сфалерите, наличие ионов Fe^{3+} в системе. Согласно [20–22], параметр E_a может принимать значения от 25 до

144 кДж/моль. Величина E_a растворения железосодержащих сульфидов также варьируется в широком диапазоне (45–110 кДж/моль) [23–25]. В исследуемом процессе превращение сульфида цинка в отсутствие ЛСН в интервале температур 393–423 К осуществлялось в смешанном режиме, об этом свидетельствовала величина $E_a = 47,4$ кДж/моль (табл. 3). Однако коэффициент n оказался < 1 (табл. 4), что говорит о наличии диффузионных затруднений при выщелачивании цинкового концентрата. Введение ЛСН в исследуемую систему приводило к уменьшению E_a на 17 кДж/моль вследствие снижения скорости подвода ионов Fe^{3+} к реакционной поверхности.

При выщелачивании железосодержащих сульфидов в отсутствие ЛСН значение E_a составляло 20 кДж/моль, а $n < 1$ (I и II участок кривых извлечения) (табл. 4). Последнее свидетельствовало о том, что процесс перехода железа в раствор лимитировался диффузией. При добавке ЛСН коэффициент n находился в диапазоне 0,8–1,9

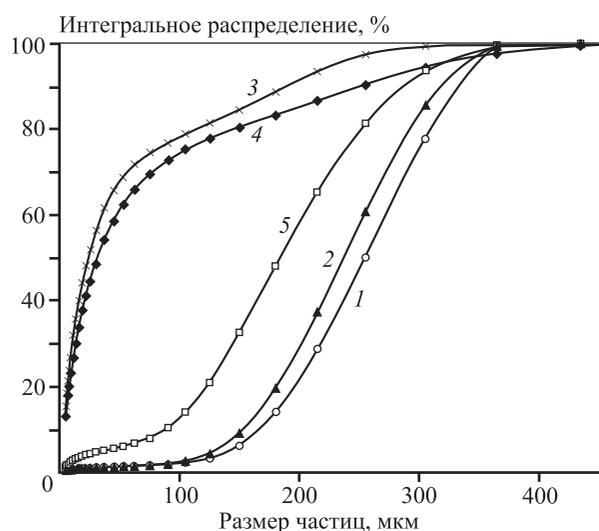


Рис. 4. Гранулометрический состав кеков после выщелачивания цинкового концентрата при отсутствии (1, 2) и в присутствии (3–5) ЛСН при различных температурах ($P_{O_2} = 0,5$ МПа, $C_{LSN} = 0,8$ г/дм³)
 T, К: 1 – 403; 2 – 413; 3 – 403; 4 – 413; 5 – 423

Fig. 4. Grain size distribution of cakes after zinc concentrate leaching in the absence (1, 2) and in the presence (3–5) of LSN at different temperatures ($P_{O_2} = 0.5$ MPa, $C_{LSN} = 0.8$ g/dm³)
 T, K: 1 – 403; 2 – 413; 3 – 403; 4 – 413; 5 – 423

Таблица 3. Рассчитанные значения кажущейся E_a при выщелачивании цинковых концентратов в присутствии ЛСН при $T = 393\div 413$ К

Table 3. Calculated values of apparent E_a during zinc concentrate leaching in the presence of LSN at $T = 393\div 413$ K

Элемент	$\alpha, \%$	$C_{LSN}, \text{ г/дм}^3$	$E_a, \text{ кДж/моль}$
Цинк	50	0	47,4
		0,8	30,0
Железо	15	0	20,8
		0,8	45,3

(II участок), а кажущаяся энергия активации повышалась до 45 кДж/моль. Это позволило предполагать об уменьшении диффузионных затруднений и переходе режима выщелачивания в смешанную область.

Гранулометрический анализ кека после выщелачивания свидетельствовал о неблагоприятном влиянии повышенных температур: увеличение температуры с 413 до 423 К в присутствии ЛСН приводило к снижению доли фракции –150 мкм с 81 до 33 % (см. рис. 4, кр. 4 и 5).

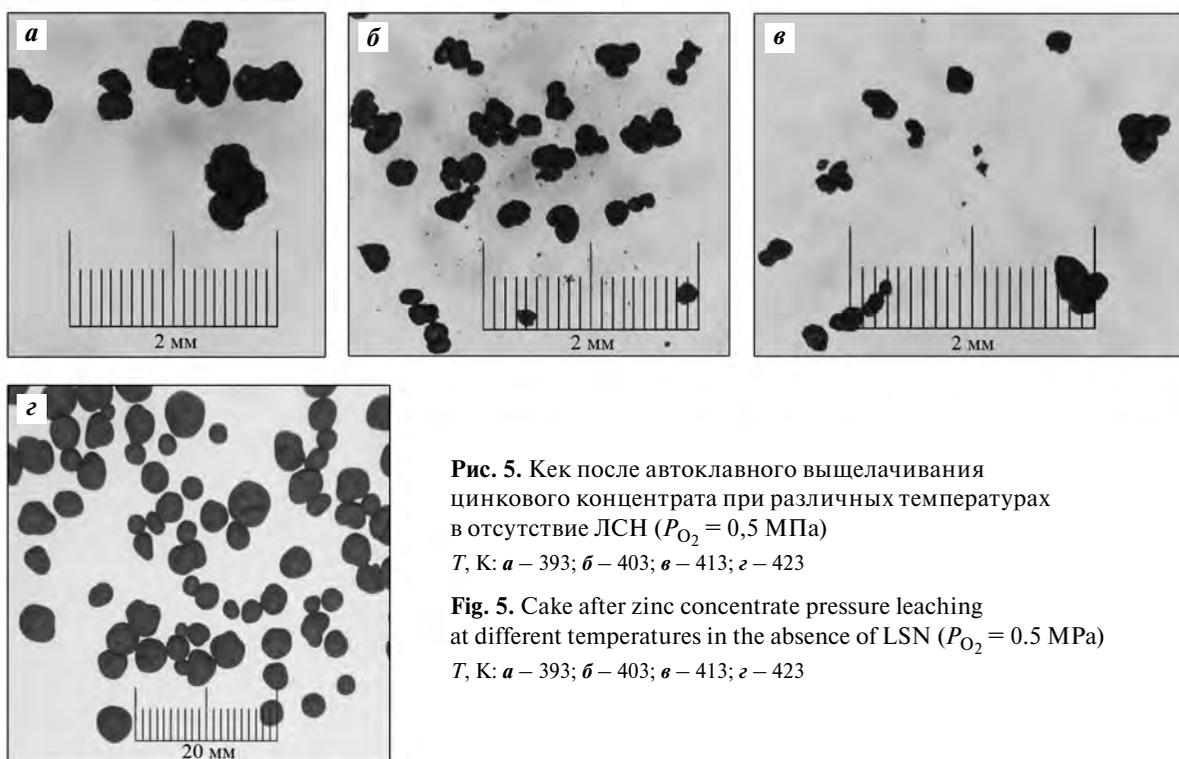


Рис. 5. Кек после автоклавного выщелачивания цинкового концентрата при различных температурах в отсутствие ЛСН ($P_{O_2} = 0,5$ МПа)
 T, К: а – 393; б – 403; в – 413; г – 423

Fig. 5. Cake after zinc concentrate pressure leaching at different temperatures in the absence of LSN ($P_{O_2} = 0.5$ MPa)
 T, K: а – 393; б – 403; в – 413; г – 423

Таблица 4. Значения коэффициентов уравнения Ерофеева–Колмогорова ($P_{O_2} = 0,5$ МПа)

Table 4. Values of Erofeev–Kolmogorov equation coefficients ($P_{O_2} = 0.5$ MPa)

T, К	$C_{ЛСН}$, г/дм ³	Цинк		Железо (I участок)		Железо (II участок)	
		<i>n</i>	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>k</i>
393	0	0,150	0,2060	0,111	0,0601	0,111	0,0601
403	0	0,336	0,0534	0,231	0,0259	0,231	0,0259
413	0	0,195	0,1720	0,316	0,0160	0,316	0,0160
423	0	0,101	0,3884	0,249	0,0324	0,249	0,0324
393	0,8	0,814	0,0012	0,238	0,0222	1,0656	$2 \cdot 10^{-5}$
403–413	0,8	1,014	0,0003	0,269	0,0191	1,8993	$1,9 \cdot 10^{-8}$
423	0,8	0,718	0,0052	0,320	0,0188	0,8491	0,0002

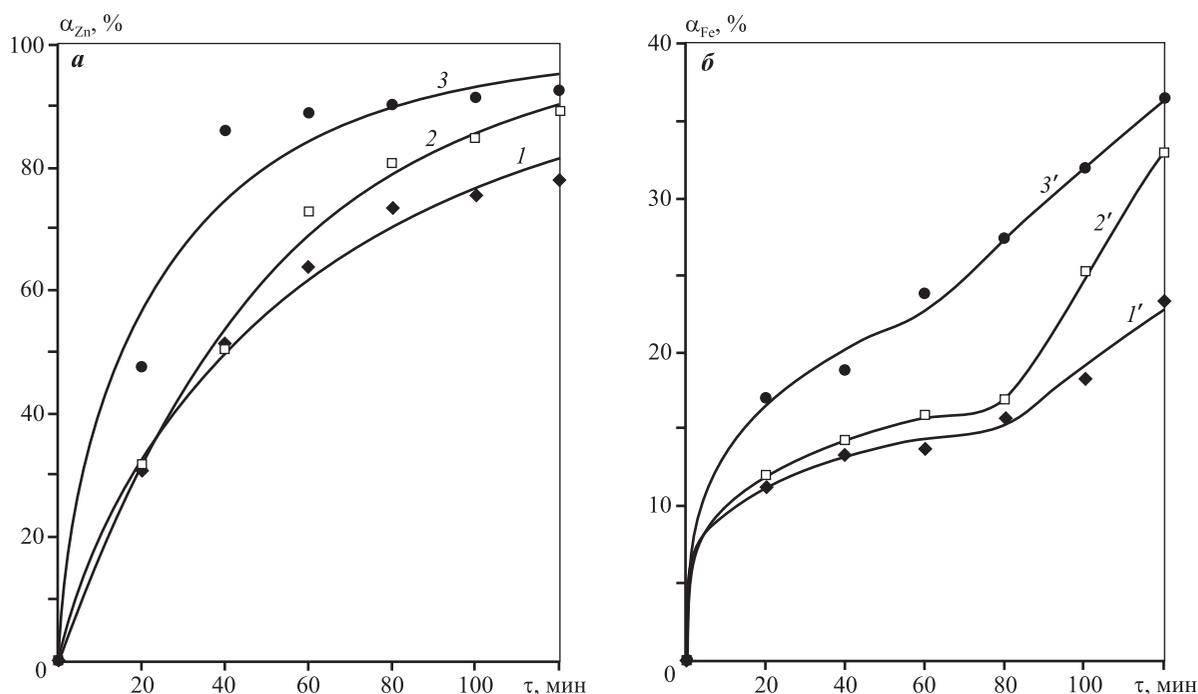


Рис. 6. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение цинка (а) и железа (б)

при различных температурах в присутствии ЛСН ($P_{O_2} = 0,5$ МПа, $C_{ЛСН} = 0,8$ г/дм³)

T, К: 1, 1' – 393; 2, 2' – 413; 3, 3' – 423

Fig. 6. Effect of leaching time on zinc (a) and iron (b) recovery at different temperatures in the presence of LSN

($P_{O_2} = 0.5$ MPa, $C_{LSN} = 0.8$ g/dm³)

T, K: 1, 1' – 393; 2, 2' – 413; 3, 3' – 423

Влияние парциального давления кислорода на показатели выщелачивания

При увеличении парциального давления кислорода с 0,3 до 0,7 МПа при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов в отсутствие и в присутствии постоянных количеств ЛСН ($C_{ЛСН} =$

$= 0,8$ г/дм³) интенсифицировался процесс перехода цинка и железа в раствор.

При низком парциальном давлении кислорода 0,3 МПа в отсутствие ЛСН извлечение цинка и железа не превышало 51 и 16 % соответственно (рис. 7, а, в). Повышение величины P_{O_2} до 0,5 МПа приводило к значительному приросту извлечения Zn

и Fe на 11,4 и 7,6 % соответственно. При дальнейшем увеличении P_{O_2} до 0,7 МПа извлечение железа возрастало на 7 %, а характер кривой извлечения цинка менялся. Последнее может быть связано с

образованием элементарной серы, а также сопутствующими окислительно-восстановительными и деструктивными превращениями ЛСН при высоких давлениях.

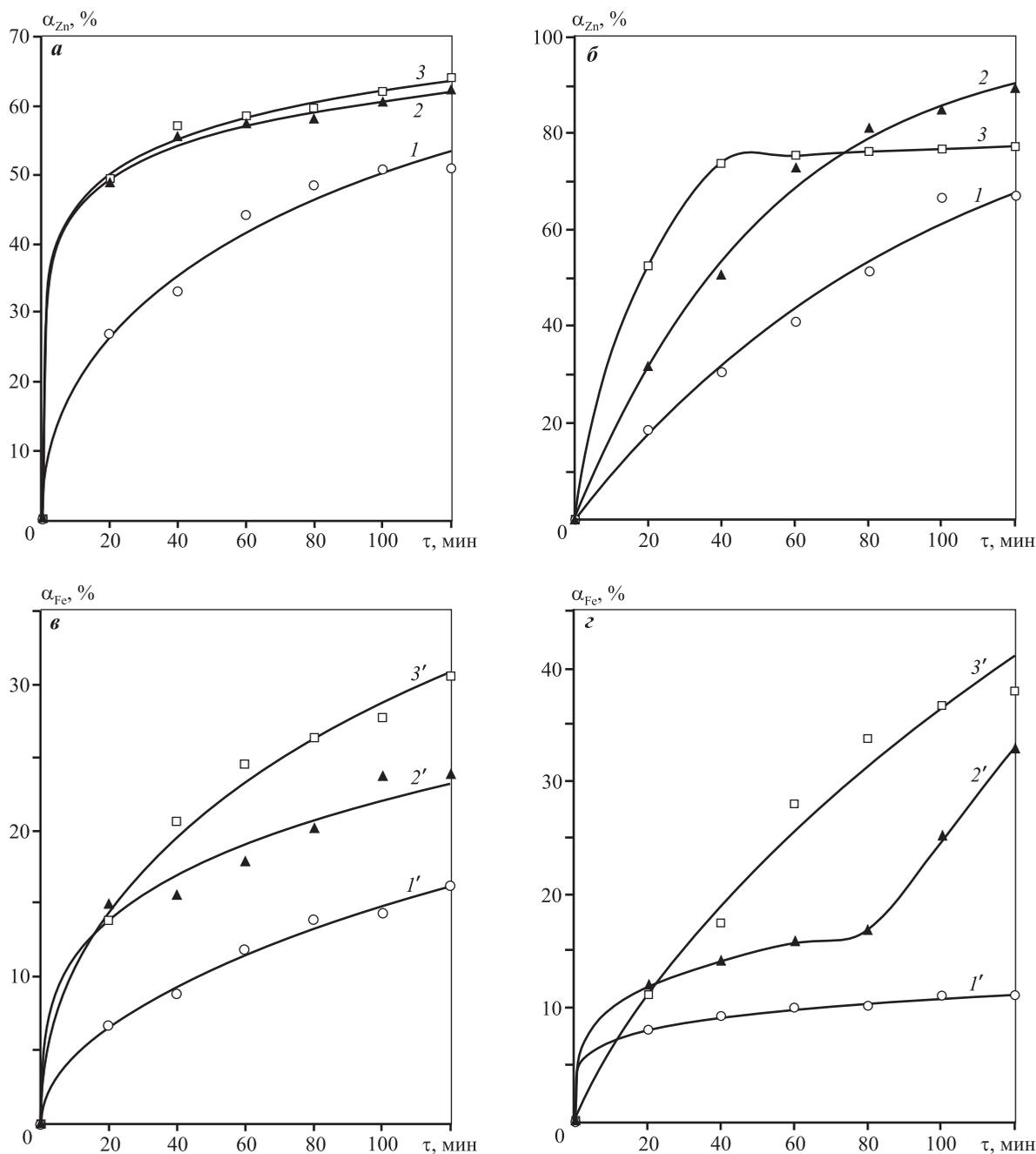


Рис. 7. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение цинка (*а, б*) и железа (*в, з*) при различном парциальном давлении кислорода в отсутствие (*а, в*) и в присутствии (*б, з*) ЛСН ($T = 413 \text{ K}$, $C_{\text{ЛСН}} = 0,8 \text{ г/дм}^3$)
 P_{O_2} , МПа: 1, 1' – 0,3; 2, 2' – 0,5; 3, 3' – 0,7

Fig. 7. Effect of leaching time on zinc (*a, б*) and iron (*в, з*) recovery at different oxygen partial pressures in the absence (*a, в*) and in the presence (*б, з*) of LSN ($T = 413 \text{ K}$, $C_{\text{LSN}} = 0.8 \text{ g/dm}^3$)
 P_{O_2} , МПа: 1, 1' – 0.3; 2, 2' – 0.5; 3, 3' – 0.7

Рассчитанные величины частных порядков реакций выщелачивания сфалерита и сульфидов железа по кислороду составили 1,2 и 2,5 соответственно (в отсутствие и в присутствии ЛСН).

Таким образом, представленные исследования показали перспективность использования ЛСН при автоклавном выщелачивании цинкового концентрата. Дальнейшие исследования будут направлены на изыскание новых эффективных поверхностно-активных веществ и композиций, пригодных для автоклавных режимов.

Заключение

Проведенные исследования показали принципиальное влияние ЛСН ($C_{\text{ЛСН}} = 0 \div 0,8$ г/дм³), температурных режимов (393–423 К), парциального давления кислорода (0,3–0,7 МПа) и продолжительности (20–120 мин) автоклавного выщелачивания Учалинского цинкового концентрата на кинетику извлечения цинка и железа в раствор. По результатам экспериментов был сделан ряд общих выводов:

1. При увеличении содержания ЛСН в системе общее извлечение цинка и железа возрастало с 64 до 89 % и с 24 до 37 % соответственно. При максимальном содержании ЛСН в системе (0,6–0,8 г/дм³) в первые 80 мин наблюдался период замедления выщелачивания сульфидов железа, связанный с преимущественным растворением сфалерита. Последующая активация выщелачивания сульфидов железа обусловлена замедлением перехода ионов цинка в раствор и интенсификацией процессов окисления элементной серы. При этом независимо от кинетических особенностей процесса в присутствии ЛСН извлечение цинка и железа было максимальным и составляло 87–89 и 37–33 % соответственно. Более 80 % частиц кека имели размер менее 200 мкм.

2. Повышение температуры выщелачивания неоднозначно влияло на извлечение цинка и железа. Температура свыше 413 К оказывала негативное воздействие на процесс. Независимо от содержания ЛСН в системе формировались серосульфидные агрегаты крупностью более 150 мкм вследствие снижения вязкости и поверхностного натяжения образованной в процессе выщелачивания элементной серы. Кажущаяся энергия активации выщелачивания сфалерита при введении в систему ЛСН уменьшалась с 47 до 30 кДж/моль, а сульфидов железа, напротив, — возрастала с 20 до 45 кДж/моль.

3. Увеличение парциального давления кислорода с 0,3 до 0,5 МПа интенсифицировало процессы извлечения цинка и железа.

Исследование выполнено в рамках реализации проекта НОЦ «Передовые производственные технологии и материалы», номер проекта 075-03-2021-051/5.

Acknowledgments: *The research was conducted as part of Research and Educational Center «Advanced Production Technologies and Materials» Project № 075-03-2021-051/5.*

Литература/References

1. Wood J., Wilson D., Hughes S. A new era in smelting sustainability — intensification of the Outotec® Ausmelt top submerged lance (TSL) process for zinc production. *Miner., Met., Mater. Ser.* 2020. P. 63–73. DOI: 10.1007/978-3-030-37070-1_6.
2. Садыков С.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. *Sadykov S.B.* Autoclave treatment of low-grade zinc concentrates. Ekaterinburg: UrO RAN, 2006 (In Russ.).
3. Набойченко С.С., Болатбаев К.Н. Закономерности гидрохимического окисления сульфидных минералов в сернокислых средах (> 380 К). *Комплекс. использ. минер. сырья.* 2005. No. 1. С. 46–52. *Naboichenko S.S., Bolatbaev K.N.* Regularities of hydrochemical oxidation of sulfide minerals in sulfuric acid environments (> 380K). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya.* 2005. No. 1. P. 46–52 (In Russ.).
4. Jan R.J., Hepworth M.T., Fox V.G. A kinetic study on the pressure leaching of sphalerite. *Metall. Trans. B.* 1976. No. 7. P. 353–361. DOI: 10.1007/BF02652705.
5. Halfyard J.E., Hawboldt K. Separation of elemental sulfur from hydrometallurgical residue: A review. *Hydrometallurgy.* 2011. Vol. 109. No. 1–2. P. 80–89. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.05.012.
6. Owusu G., Peters E., Dreisinger D.B. Surface tensions and contact angles due to lignin sulphonates in the system: Liquid sulphur, aqueous zinc sulphate and zinc sulphide. *Canad. J. Chem. Eng.* 1992. Vol. 70. No. 1. P. 173–180. DOI: 10.1002/cjce.5450700125.
7. Owusu G., Dreisinger D. B., Peters E. Effect of surfactants on zinc and iron dissolution rates during oxidative leaching of sphalerite. *Hydrometallurgy.* 1995. Vol. 38. No. 3. P. 315–324. DOI: 10.1016/0304-386X(94)00061-7.
8. Suárez-Gómez S.L., Sánchez M.L., Blanco F., Ayala J., de Cos Juez F.J. Successful sulfur recovery in low sulfurate compounds obtained from the zinc industry: Evaporation-condensation method. *J. Hazard. Mater.* 2017. Vol. 336. P. 168–173. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.051.

9. Jorjani E., Ghahreman A. Challenges with elemental sulfur removal during the leaching of copper and zinc sulfides, and from the residues: A review. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 171. P. 333–343. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.06.011.
10. Rutledge J., Anderson C.G. Tannins in mineral processing and extractive metallurgy. *Metals*. 2015. No. 5. P. 1520–1542. DOI: 10.3390/met5031520.
11. Dreisinger D., Zheng Z., Hannigan N.J. The use of Ortho-Phenylene-Diamine (OPD) as a surfactant in the pressure oxidation of pyritic gold ores and concentrates. *Proc. TMS Fall Extract. Process. Conf.* 2003. Vol. 1. P. 603–615.
12. Шнеерсон Я.М., Онацкая А.А., Краснов А.Л. Применение поверхностно-активных веществ при автоклавном выщелачивании пирротиновых концентратов. *Цветные металлы*. 1982. No. 9. С. 26–30. Shneerson Ya.M., Onatskaya A.A., Krasnov A.L. Application of surfactants in autoclave leaching of pyrrhotite concentrates. *Tsvetnye Metally*. 1982. No. 9. P. 26–30 (In Russ.).
13. Tong L., Dreisinger D. The adsorption of sulfur dispersing agents on sulfur and nickel sulfide concentrate surfaces. *Miner. Eng.* 2009. Vol. 22. No. 5. P. 445–450.
14. Owusu G., Dreisinger D.B., Peters E. Interfacial effects of surface-active agents under zinc pressure leach conditions. *Metall. Mater. Trans. B*. 1995. Vol. 26. P. 5–12. DOI: 10.1007/BF02648972.
15. Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2002. Naboichenko S.S., Ni L.P., Sheerson Ya.M., Chugaev L.V. Autoclave hydrometallurgy of non-ferrous metals. Ekaterinburg: UGTU—UPI, 2002 (In Russ.).
16. Шпаер В.М., Калашникова М.И. Влияние серной кислоты на автоклавное выщелачивание низкосортных цинковых концентратов. *Цветные металлы*. 2010. No. 8. С. 23–27. Shpaer V.M., Kalashnikova M.I. Influence of sulphuric acid on autoclave leaching of low-grade zinc concentrates. *Tsvetnye Metally*. 2010. No. 8. P. 23–27 (In Russ.).
17. Sofekun G.O., Evoy E., Lesage K.L., Chou N., Marriott R.A. The rheology of liquid elemental sulfur across the λ -transition. *J. Rheol.* 2018. No. 62. P. 469–476. DOI: 10.1122/1.5001523.
18. Steudel R. Liquid sulfur. In: *Elemental sulfur and sulfur-rich compounds I (Top. Current Chem. Vol. 230)*. Chapter 2. Berlin: Springer, 2003. P. 81–116. DOI: 10.1007/b12111.
19. Тимрот Д.Л., Трактueva С.А., Алексеев Б.А. Поверхностное натяжение жидкой серы. *Теплофизика высоких температур*. 1983. Т. 21. No. 5. С. 884–889. Timrot D.L., Traktueva S.A., Alekseev B.A. Surface-tension of liquid sulfur. *High Temperature*. 1983. Vol. 21. No. 5. P. 671–676.
20. Crundwell F.K. Analysis of the activation energy of dissolution of the iron-containing zinc sulfide (sphalerite). *J. Phys. Chem. C*. 2020. No. 124. P. 15347–15354. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106702.
21. Zhukov V.V., Laari A., Lampinen M., Koironen T. A mechanistic kinetic model for direct pressure leaching of iron containing sphalerite concentrate. *Chem. Eng. Res. Design*. 2017. Vol. 118. P. 131–141. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.12.004.
22. Xie K., Yang X., Wang J., Yan J., Shen Q. Kinetic study on pressure leaching of high iron sphalerite concentrate. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2007. Vol. 17. No. 1. P. 187–194. DOI: 10.1016/S1003-6326(07)60070-3.
23. Bailey L.K., Peters E. Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization: the case for an electrochemical mechanism. *Canad. Metall. Quart.* 1976. Vol. 15. No. 4. P. 333–344. DOI: 10.1179/000844376795050462.
24. Long H., Dixon D.G. Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: A kinetic study. *Hydrometallurgy*. 2004. Vol. 73. No. 3–4. P. 335–349. DOI: 10.1016/j.hydromet.2003.07.010.
25. Lowson R.T. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev.* 1982. Vol. 82. No. 5. P. 461–497. DOI: 10.1021/cr00051a001.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА ИЗ ТОНКИХ ПЫЛЕЙ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПО КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2021 г. С.В. Мамяченков¹, Н.А. Ханжин², О.С. Анисимова¹, К.А. Каримов¹

¹ Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

² ЗАО «Карабашмедь», г. Карабаш, Россия

Статья поступила в редакцию 21.10.19 г., доработана 25.04.21 г., подписана в печать 30.04.21 г.

Аннотация: Тонкие пыли медеплавильного производства являются ценным сырьем для извлечения тяжелых цветных, благородных и редких металлов. Особенностью пылей является высокое содержание в них мышьяка, который должен быть выведен из технологического цикла в виде пригодного для безопасного хранения продукта. Наиболее рациональной является комбинированная технология переработки пылей медеплавильного производства, включающая низкотемпературный обжиг (прокалку) пылей с целью отгонки мышьяка в отдельный продукт и разрушения малорастворимых сульфидных и ферритных соединений цинка и меди. Представлен химический и фазовый состав пылей технологии «Ausmelt». Выполнены термодинамические расчеты реакций, протекающих при обжиге этих пылей, с целью изучения поведения соединений меди, цинка, мышьяка и железа при обжиге в диапазоне температур 20–1000 °С, особенностей образования и состава твердых фаз, оптимизации условий обжига и отгонки мышьяка. Установлено, что прокалка пылей позволяет перевести труднорастворимые сульфиды и ферриты цинка и меди в кислоторастворимые оксиды и сульфаты. Определены термодинамические параметры реакций сернокислотного выщелачивания отдельных соединений полученного огарка. Результаты лабораторных исследований показали, что температура прокалки 550 °С обеспечивает наиболее удовлетворительные результаты по переводу мышьяка в возгоны (более 95 %) и извлечению меди и цинка в раствор при сернокислотном выщелачивании (более 90 %). Начальная кислотность растворов 50 г/дм³ и температура раствора 60 °С являются достаточными для достижения высоких значений извлечения меди и цинка в раствор.

Ключевые слова: медеплавильное производство, тонкие пыли, низкотемпературный обжиг, сернокислотное выщелачивание, термодинамика, лабораторные исследования, оптимизация.

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Ханжин Н.А. – нач. техн. отдела АО «Карабашмедь» (456143, Челябинская обл., г. Карабаш, ул. Освобождения Урала, 27). E-mail: Khanzhin_nikita@karmed.rcc-group.ru.

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

Каримов К.А. – канд. техн. наук, зав. учеб. лабораторией кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: kirill_karimov07@mail.ru.

Для цитирования: Мамяченков С.В., Ханжин Н.А., Анисимова О.С., Каримов К.А. Извлечение цветных металлов и мышьяка из тонких пылей медеплавильного производства по комбинированной технологии. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. № 5. С. 25–37. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-25-37.

Extraction of non-ferrous metals and arsenic from fine dusts of copper smelter production by combined technology

S.V. Mamyachenkov, N.A. Khanzhin, O.S. Anisimova, K.A. Karimov

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Karabashmed JSC, Karabash, Russia

Received 21.10.2019, revised 25.04.2021, accepted for publication 30.04.2021

Abstract: Fine dusts of copper smelting production are a valuable raw material for the extraction of heavy non-ferrous, noble and rare metals. A feature of dusts is the high content of arsenic in them, which must be removed from the production cycle in the form of a product suitable for safe storage. The most rational way is the combined technology for processing copper smelting production dusts including low-temperature

dust roasting (calcination) in order to distill arsenic into a separate product and to break up poorly soluble sulfide and ferrite zinc and copper compounds. The chemical and phase composition of Ausmelt technology dusts is presented. Thermodynamic calculations of reactions occurring during the dust roasting were carried out in order to study the behavior of copper, zinc, arsenic and iron compounds when roasted in the temperature range of 20–1000 °C, features of solid phase formation and composition, optimization of arsenic roasting and distillation conditions. It was established that dust calcination allows the conversion of poorly soluble sulfides and ferrites of zinc and copper into acid-soluble oxides and sulfates. Thermodynamic parameters were determined for the sulfuric acid leaching of individual cinder compounds. The results of laboratory studies showed that the calcination temperature of 550 °C provides the most satisfactory results of arsenic conversion to sublimates (more than 95 %) as well as copper and zinc recovery into the solution during sulfuric acid leaching (more than 90 %). The initial acidity of solutions of 50 g/dm³ and solution temperature of 60 °C are sufficient to achieve high values of copper and zinc recovery into the solution.

Keywords: copper smelting, fine dusts, low-temperature roasting, sulfuric acid leaching, thermodynamics, laboratory studies, optimization.

Mamyachenkov S.V. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of non-ferrous metals metallurgy of Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: svmamachenkov@yandex.ru.

Khanzhin N.A. – head of the Technical Department of Karabashmed JSC (456143, Russia, Chelyabinsk region, Karabash, Osvozhzheniya Urala str., 27). E-mail: Khanzhin_nikita@karmed.rcc-group.ru.

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

Karimov K.A. – Cand. Sci. (Eng.), head of the educational laboratory of the Department of non-ferrous metals metallurgy of Ural Federal University. E-mail: kirill_karimov07@mail.ru.

For citation: Mamyachenkov S.V., Khanzhin N.A., Anisimova O.S., Karimov K.A. Extraction of non-ferrous metals and arsenic from fine dusts of copper smelter production by combined technology. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 5. P. 25–37 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-25-37.

Введение

В современных условиях производства цветных металлов на первое место выходят вопросы комплексности использования сырья и экологичности производства.

На предприятиях металлургической отрасли реализация рациональных современных подходов к технологическим процессам невозможна без комплексного использования имеющихся ресурсов, без разработки и внедрения малоотходных и безотходных технологий.

Современные технологические процессы переработки медных концентратов являются в основном пирометаллургическими и сопровождаются образованием большого количества отходящих газов и пылей. Кроме экологических причин, необходимость очистки пылегазовых выбросов медеплавильного производства обусловлена высоким содержанием в них тяжелых цветных и редких металлов.

В пылях, которые образуются при плавке медных концентратов по технологии «Аусмелт» на ЗАО «Карабашмедь», содержится значительное количество свинца, меди, цинка, железа, серы и др. Эти пыли представляют собой сложную многокомпонентную систему, которая включает и опасные элементы (мышьяк, сурьму, кадмий и др.). Циркуляция пылей влечет накопление мышьяка и свинца

в оборотах, нарушение технологии, потери ценных металлов и загрязнение окружающей среды. Возврат тонких пылей электрофильтров на стадию шихтоподготовки приводит к снижению качества черновой меди и известным проблемам в последующем медеаффинировочном производстве.

В условиях, требующих высокой комплексности использования сырья, возникает необходимость вывода пылей из основной схемы переработки и создания эффективных технологий утилизации этих сложных полиметаллических полупродуктов.

Таким образом, актуальность технологии переработки тонких пылей «Аусмелт» обусловлена следующими причинами:

- содержанием в них значительного количества цветных металлов (меди, цинка, свинца и др.), а также благородных металлов, т.е. признанием пылей ценным сырьем;

- необходимостью переработки пылей отдельно от основной схемы предприятия из-за наличия летучих (и токсичных) компонентов и ввиду их полиметаллического состава;

- наличием в пылях мышьяка, требующим его вывода из технологической цепочки с безопасным захоронением для предотвращения экологического ущерба.

1. Методы переработки медеплавильных пылей

Большинство пирометаллургических процессов, используемых в металлургии меди, характеризуются образованием значительного количества пылей, поэтому их улавливание, переработка и использование являются важнейшими проблемами современного металлургического производства.

Содержание и химический состав пылей определяются параметрами процесса, при котором они были получены: температурой, окислительно-восстановительными условиями, скоростью газовых потоков, составом и крупностью исходного сырья и флюсов [1–3].

Достоинствами пирометаллургических схем переработки пылей являются высокая удельная производительность и сравнительно низкая стоимость применяемых реагентов [4–6].

К недостаткам следует отнести получение продуктов с высоким содержанием примесей, интенсивный процесс вторичного пылеобразования, что, как следствие, приводит к дополнительным потерям ценных компонентов и необходимости организации мероприятий по очистке технологических газов. Продукты, получаемые при переработке пылей в пирометаллургических агрегатах, чаще всего требуют дополнительной (чаще гидromеталлургической) доработки, что значительно снижает эффективность пирометаллургических схем [7–10].

Преимущества гидromеталлургических способов перед пирометаллургическими как с технологической, так и экологической точек зрения представляются очевидными: сравнительно низкие капитальные затраты, высокая селективность выделения ценных компонентов, отсутствие газовых выбросов; кроме того, внедрение гидromеталлургических методов обеспечивает более низкие производственные расходы при высокой комплексности использования сырья [11, 12]. Однако при гидromеталлургической (сернокислотной) переработке медеплавильных пылей неизбежно приходится решать проблемы выщелачивания труднорастворимых соединений цветных металлов (ферритов, сульфидов) и очистки получаемых сульфатных растворов от железа и других примесей [13–15]. Поэтому в последние годы проводятся исследования по применению при переработке пылей других растворителей [16–18]. В целом, выбор реагента и способа переработки пылей прежде

всего зависит от специфики сырья, технологической схемы, аппаратного оформления, операционных затрат и ряда других факторов [19].

Наиболее перспективным с точки зрения комплексности использования сырья, селективности и эффективности извлечения ценных компонентов является комбинированный метод [20] переработки тонких пылей медеплавильного производства, при котором на первом этапе (низкотемпературный обжиг) в газовую фазу максимально отгоняют мышьяк, а малорастворимые сульфиды меди и цинка переводят в сульфатную или оксидную форму. На втором этапе (сернокислотное выщелачивание) достигается высокое извлечение меди и цинка в раствор, а в кеке количественно концентрируется свинец.

2. Исходные материалы и методика исследований

Исследования проводили с тонкими пылями электрофильтров технологии «Аусмелт» (ЗАО «Карабашмедь»), химический состав которых приведен ниже, %:

As.....	9,98	Pb.....	6,02
Cu.....	4,40	SiO ₂	3,91
Fe.....	4,79	Au.....	0,9 г/т
Zn.....	12,85	Ag.....	39,3 г/т

Фазовый состав пробы пыли изучали на дифрактометре XRD-7000 (Zhimadzu, Япония) в диапазоне углов дифракции $2\theta = 10+80^\circ$ в излучении $\text{CuK}\alpha$ с шагом $0,048^\circ$ и эквивалентным временем на шаг 25 с (рис. 1). Качественный фазовый анализ выполняли на базе эталонных дифракционных спектров с помощью бета-версии программы «Match Phase Identification from powder diffraction v.1.10». Полуколичественный фазовый анализ проводили с использованием безэталонного метода Ритвельда. Кристаллические структуры взяты из открытой базы данных «Crystallography Open Database». Получены следующие результаты полуколичественного анализа пыли электрофильтров технологии «Аусмелт», мас. %:

PbSO ₄	8	ZnSO ₄ ·H ₂ O.....	32
ZnO.....	5	ZnS.....	6
Cu ₂ S.....	6	As ₂ O ₃	11
As ₂ O ₅	6	CuFeS ₂	14
Fe _{2,9} O ₄	3	ZnFe ₂ O ₄	9

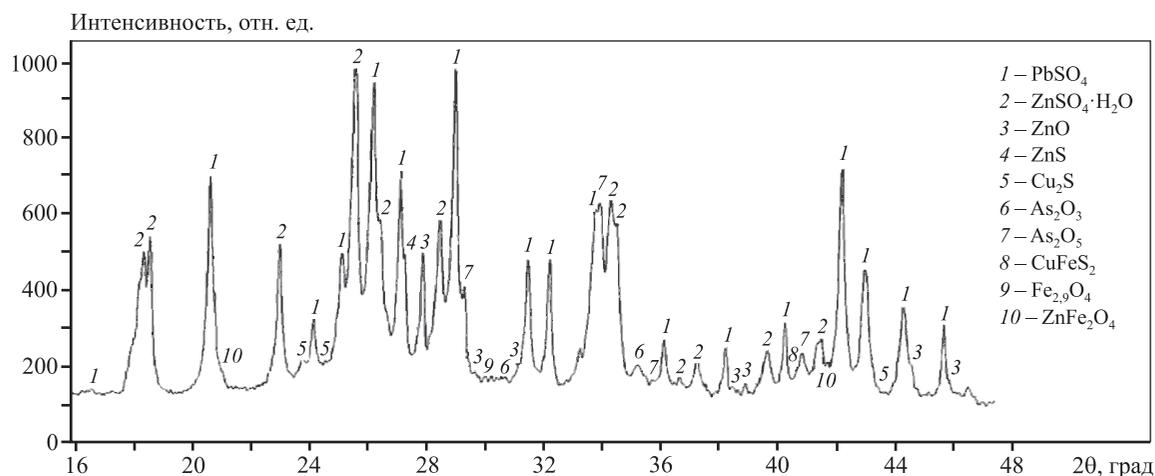


Рис. 1. Дифрактограмма тонкой пыли электрофильтров технологии «Аусмелт»

Fig. 1. XRD pattern of Ausmelt fine dust from electrostatic precipitators

Таблица 1. Результаты экспериментов прямого выщелачивания пыли «Аусмелт» без предварительного обжига

Table 1. Results of experiments on direct Ausmelt dust leaching without preliminary roasting

$C_{H_2SO_4}$, г/дм ³	Извлечение в раствор, %	
	Cu	Zn
0	20,8	48,6
20	35,6	55,9
50	44,4	57,8
100	50,9	59,2

Из результатов фазового анализа пыли электрофильтров технологии «Аусмелт» можно заключить, что значительная часть цинка представлена формами сфалерита и феррита, медь в пыли находится в виде сульфида (I) и халькопирита, свинец определяется в основном в форме сульфата. Поэтому извлечение цинка и меди в раствор в предварительных опытах по серноокислотному выщелачиванию (до 100 г/дм³ H₂SO₄, 60 °С, 1 ч) без предварительного обжига было достаточно низким (табл. 1).

Термодинамические расчеты для реакций низкотемпературного обжига проводили с использованием пакета HSC 6.0.

Методика изучения низкотемпературного обжига. Навеску пыли помещали в алундовую лодочку и обжигали при заданной температуре в трубчатой печи в герметичной проточной квар-

цевой трубке с непрерывной подачей воздуха компрессором со скоростью 3 дм³/мин. Избыточное давление составляло 1,3 кПа. Конденсация оксида мышьяка происходила на внутренней поверхности холодного (40–50 °С) выходного конца трубки. Воздух из печи подвергали санитарной очистке барботажом через щелочной раствор.

После окончания опыта (время обжига 1 ч) лодочку извлекали из печи, огарок взвешивали, анализировали и направляли навеску на серноокислотное выщелачивание.

Охлажденную кварцевую трубку с оксидом мышьяка промывали в растворе NaOH (30 г/дм³, 200 мл) в течение 1 ч. Раствор подкисляли до pH = 2 и обрабатывали гидросульфидом натрия (80 г/дм³, 30 мл). Полученный осадок после выдержки 10 ч фильтровали через мелкопористый (№ 40) стеклянный фильтр Шотта и сушили в течение 12 ч при $t = 105$ °С. Массу сульфида мышьяка определяли по разнице масс чистого и заполненного фильтра. Выполняли пересчет на массу отогнанного при обжиге мышьяка.

Оборудование и процедура выщелачивания. Эксперименты по выщелачиванию проводили в лабораторном стакане, перемешивание обеспечивали при помощи механической мешалки. В стакан загружали раствор серной кислоты (объем раствора во всех опытах составлял 100 мл) с требуемой концентрацией и прокаленную пыль с заданным соотношением Ж : Т = 10 : 1. В процессе выщелачивания поддерживали определенную температуру раствора. Исходную концентрацию кислоты

изменяли от 0 до 100 г/дм³, температуру — от 20 до 80 °С. Выщелачивание проводили в течение 1 ч. После его завершения пульпу фильтровали, кек промывали дистиллированной водой (100 мл), раствор и промывку анализировали на содержание цинка и меди. Рассчитывали извлечение металлов в раствор.

3. Термодинамика вероятных реакций обжига мышьяксодержащих пылей

Для понимания возможности максимального перевода меди и цинка в водо- и кислоторастворимые соединения и определения оптимальных параметров был проведен термодинамический анализ реакций, вероятных при низкотемпературном окислительном обжиге рассматриваемых медеплавильных пылей.

Сравнение величин изменения энергии Гиббса для однотипных реакций позволяет определить предпочтительность их протекания.

В табл. 2 приведены величины изменений энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия вероятных реакций окисления сульфидов до оксидов, сульфатов и металлов, рассчитанные для диапазона температур 400—700 °С.

Все приведенные в табл. 2 реакции окисления сульфидов характеризуются значительной убылью энергии Гиббса и, следовательно, вполне могут быть реализованы. Однако полнота протекания различных реакций этого типа будет различной.

При данных температуре и составе газовой фазы преимущественно будет идти тот процесс, который отвечает большим концентрациям сер-

нистого ангидрида в равновесной газовой смеси (SO₂ + O₂), т.е. большей константе равновесия.

Изменение энергии Гиббса реакций окисления сульфидов при прочих постоянных условиях зависит от соотношения давлений диссоциации сульфида, сульфата и оксида данного металла и парциальных давлений сернистого, серного ангидридов и кислорода.

Когда сульфид, сульфат и оксид металла при повышенных температурах являются непрочными химическими соединениями, т.е. характеризуются высокими давлениями диссоциации, окисление сульфида проходит с образованием металла и сернистого ангидрида. Напротив, когда сульфид и сульфат имеют очень низкие давления диссоциации, т.е. представляют из себя термически устойчивые соединения, то даже при условии существования очень прочного оксида того же металла сульфид его будет окисляться до состояния сульфата.

В присутствии других веществ, взаимодействующих с сульфатами (сульфидов, оксидов железа, кремнезема), давление диссоциации сульфатов может значительно увеличиваться.

3.1. Поведение отдельных соединений при обжиге

3.1.1. Соединения меди

В пылях медной плавки медь присутствует в виде минерала халькозина Cu₂S. Сульфид меди легко воспламеняется и быстро окисляется, температура воспламенения зерна халькозина величиной 0,09—0,127 мм в воздухе равна 435 °С.

Обжиг сульфидов меди в окислительной атмос-

Таблица 2. Зависимость термодинамических параметров реакций окисления сульфидов меди и цинка от температуры

Table 2. Dependence of thermodynamic parameters of copper and zinc oxidation reactions on temperature

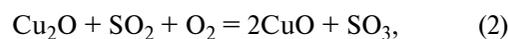
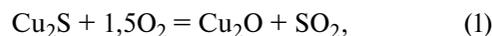
Реакция	400 °С		500 °С		600 °С	
	ΔG, кДж/моль	lgK _p	ΔG, кДж/моль	lgK _p	ΔG, кДж/моль	lgK _p
Cu ₂ S + 1,5O ₂ = Cu ₂ O + SO ₃	-324,3	105,17	-312,0	87,57	-300,7	75,21
ZnS + 2O ₂ = ZnSO ₄	-538,6	136,57	-516,8	146,44	-485,3	121,42
Cu ₂ S + 2,5O ₂ (g) = CuSO ₄ + CuO	-518,3	40,21	-469,1	31,70	-420,4	21,15
ZnS + 1,5O ₂ = ZnO + SO ₂	-471,4	156,76	-385,9	109,02	-378,3	94,69
ZnS + 2O ₂ = ZnSO ₄	-538,6	136,57	-516,8	146,44	-485,3	121,42

фере при относительно низкой температуре приводит главным образом к получению сульфатов, легко растворимых в воде.

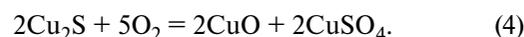
Сульфат меди разлагается при $t = 653\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием основного сульфата $2\text{CuO}\cdot\text{SO}_3$, который,

в свою очередь, диссоциирует при $t = 702\text{ }^\circ\text{C}$ на CuO и SO_3 . Дальнейшее повышение температуры до $700\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ вызывает взаимодействие оксида меди с кремнеземом и оксидами железа с образованием труднорастворимых ферритов и силикатов.

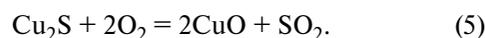
Окисление полусернистой меди протекает в соответствии со следующими реакциями (рис. 2):



Халькозин при температурах от 200 до $330\text{ }^\circ\text{C}$ окисляется по реакции



При температурах выше $330\text{ }^\circ\text{C}$ протекает следующая реакция (рис. 3):



Одновременно с повышением температуры до $550\text{ }^\circ\text{C}$ больше половины сульфидной серы переходит в сульфатную форму. Было также установлено окислительное действие на сульфид меди серного ангидрида по реакции



Образующаяся по этой реакции закись меди дальше окисляется серным ангидридом до оксида (рис. 4, а):

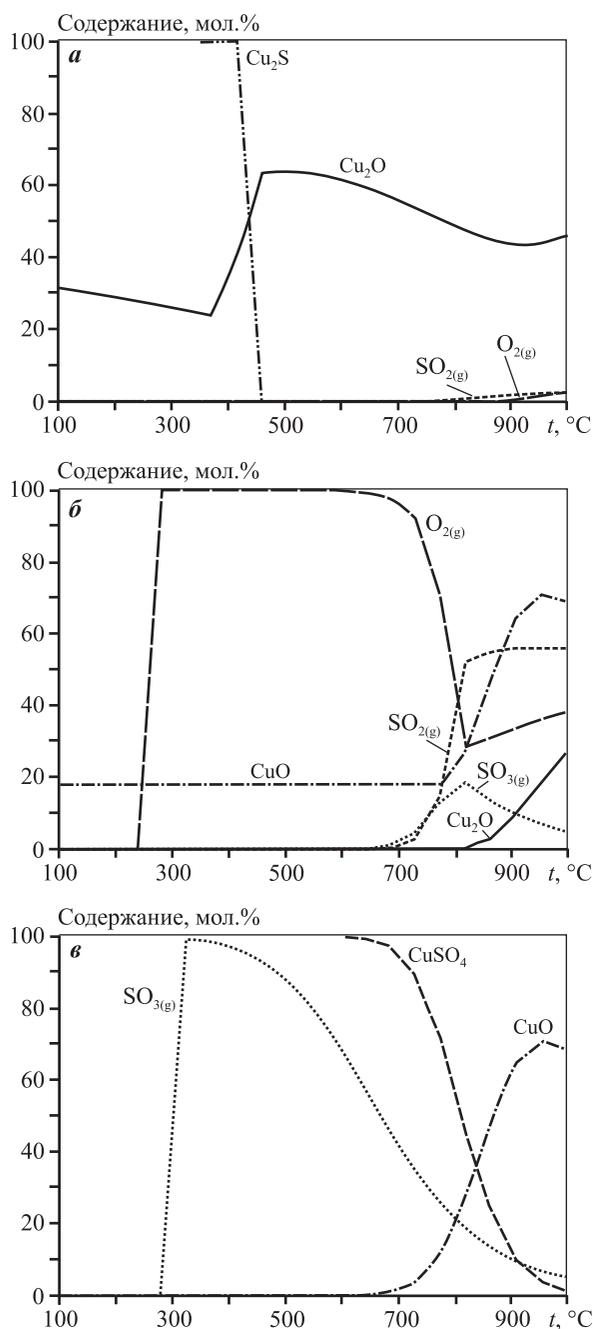


Рис. 2. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакций (1)–(3)

а – реакция (1); б – (2); в – (3)

Fig. 2. Change in the composition of phases with rising temperature for reactions (1)–(3)

а – reaction (1); б – (2); в – (3)

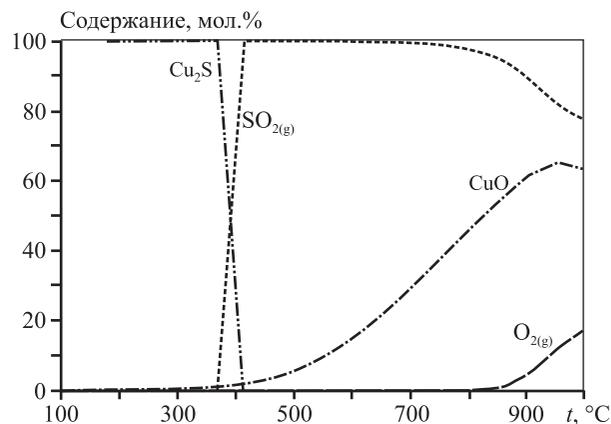


Рис. 3. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакции (5)

Fig. 3. Change in the composition of phases with rising temperature for reaction (5)

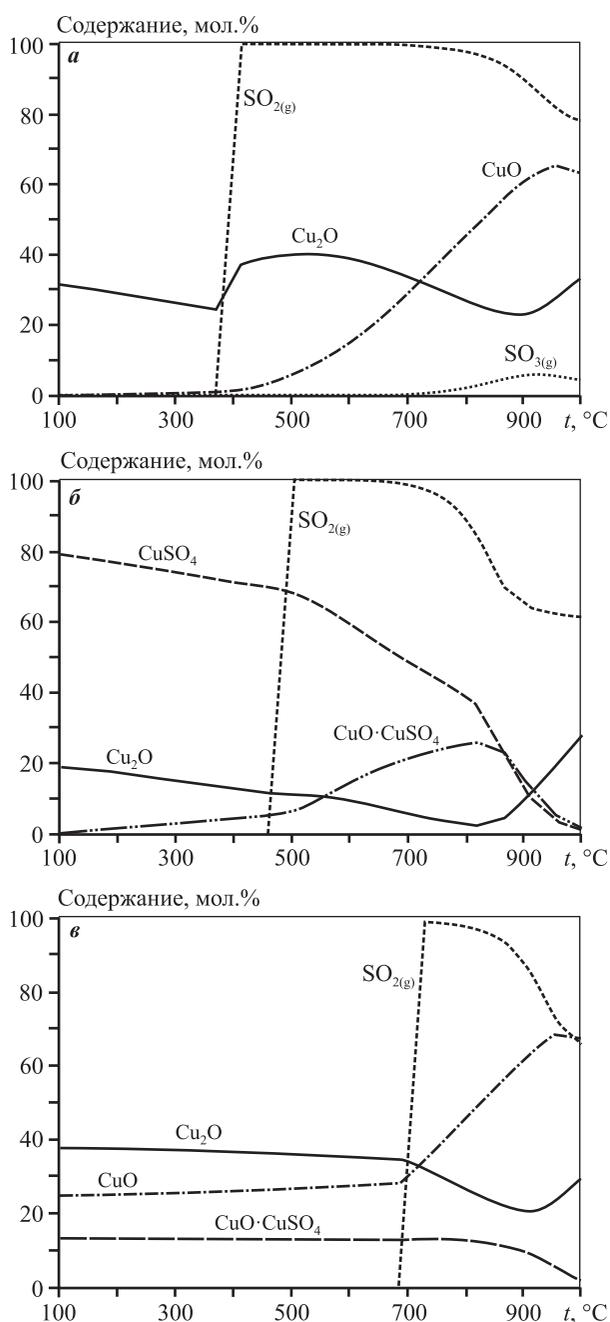


Рис. 4. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакций (7)–(9)
 а – реакция (7); б – (8); в – (9)

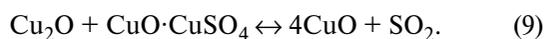
Fig. 4. Change in the composition of phases with rising temperature for reactions (7)–(9)
 а – reaction (7); б – (8); в – (9)

При удалении сернистого ангидрида из системы происходит взаимодействие между Cu_2O и сульфатом меди (рис. 4, б):

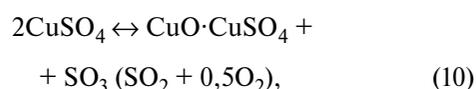


при этом сульфат меди переходит в основной сульфат.

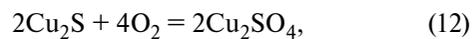
При дальнейшем повышении температуры до 700°C получает развитие взаимодействие основного сульфата и оксида меди (рис. 4, в) по реакции



Кроме этого, имеет место и непосредственная диссоциация нормального и основного сульфатов меди:



Из термодинамических данных можно предположить, что образование металлической меди является результатом ряда промежуточных реакций в интервале температур $350\text{--}500^\circ\text{C}$ (рис. 5), например:



Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что при окислении халькозина при относительно низких температурах одним из основных продуктов является сульфат меди.

Первичные сульфаты при наличии сульфидов разлагаются. С уменьшением количества суль-

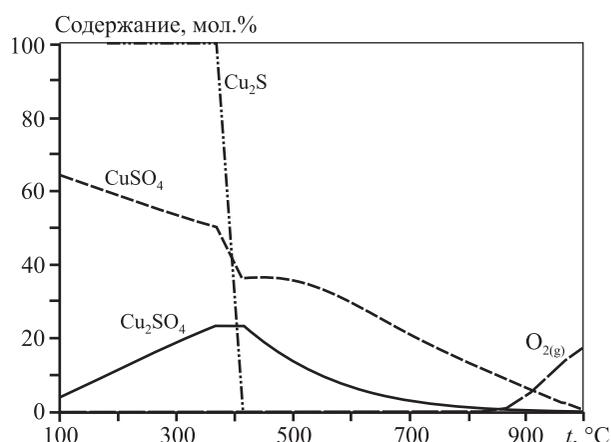


Рис. 5. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакций (12) и (13)

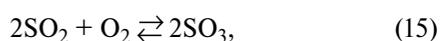
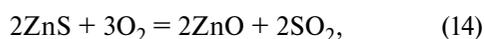
Fig. 5. Change in the composition of phases with rising temperature for reactions (12) and (13)

фидов по мере обжига и с повышением в газах концентрации сернистого ангидрида происходит сульфатизация оксидов меди с образованием вторичных сульфатов.

3.1.2. Соединения цинка

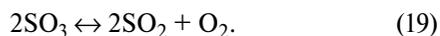
В пылях, по результатам фазового анализа, цинк представлен минералами ZnS, ZnO и ZnSO₄.

Согласно оксидной теории, окисление сфалерита протекает по следующим реакциям (рис. 6):



что предполагает начальное образование оксида, а затем (при определенных температурах и составе газовой фазы) — сульфата.

По сульфатной теории вначале образуется ZnSO₄, а оксид является продуктом его разложения по схеме:



Сульфатная теория не исключает возможности

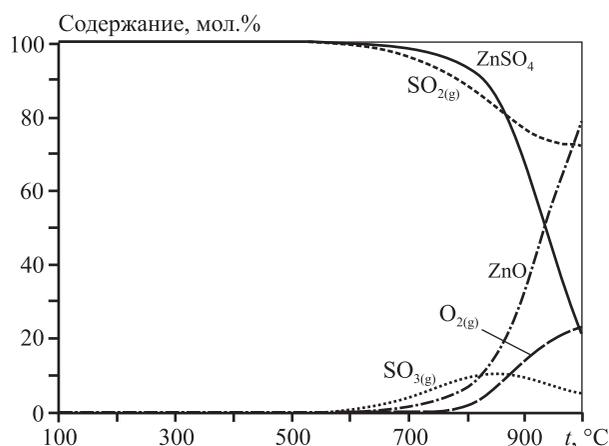


Рис. 6. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакций (14)–(16)

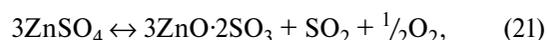
Fig. 6. Change in the composition of phases with rising temperature for reactions (14)–(16)

образования сульфата цинка по вторичной реакции:



Как видно из приведенных термодинамических данных, обе теории объясняют тот практический результат, что в результате окисления сульфида цинка одновременно образуются оксид и сульфат цинка, серный и сернистый ангидриды. Соотношение компонентов в твердой и газовой фазах определяется условиями проведения обжига.

Сульфат цинка первичной или вторичной формации при нагревании переходит в основной сульфат:



который устойчив до 800 °C. Таким образом, продуктами окисления сульфида цинка, в основном, могут быть ZnO, ZnSO₄ и 3ZnO·2SO₃.

При повышении температуры наиболее достоверным следует считать следующий механизм окисления сфалерита:

— первичным продуктом окисления ZnS при низких температурах является сульфат;

— сульфат цинка заметно реагирует с сульфидом уже при температурах 350–400 °C, что приводит к образованию оксида цинка;

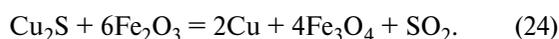
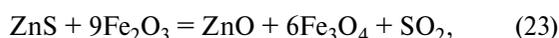
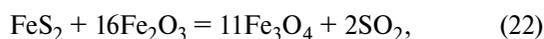
— сульфат цинка подвергается термической диссоциации с образованием основного сульфата при $t > 600$ °C и с образованием оксида цинка при $t > 767$ °C;

— в отсутствие ZnS оксид цинка при необходимой концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе может сульфатизироваться при $t < 700$ °C с формированием вторичных сульфатов.

При $t = 500$ °C сернистый ангидрид в присутствии кислорода воздуха окисляется до серного, а выше 600 °C реакция идет в сторону разложения серного ангидрида на сернистый газ и кислород. В присутствии катализаторов, способствующих разложению молекулы кислорода на два активных атома, образование SO₃ ускоряется. Большая масса ZnO, катализаторы (например, оксиды железа и меди) и пониженная температура благоприятствуют протеканию реакции сульфатизации. При обжиге с большим содержанием сульфидов железа и меди сульфатизация цинка протекает также за счет SO₃, выделяемого при разложении сульфатов железа и меди.

В окислительных процессах наряду с реакциями взаимодействия сульфидов с кислородом

газовой фазы существенная роль принадлежит реакциям взаимодействия продуктов окисления с исходными сульфидами или продуктами их диссоциации. К числу таких взаимодействий следует отнести прежде всего реакции между сульфидами и высшими оксидами железа (500–700 °С):



Рассмотрение термодинамических особенностей образования сульфата цинка позволяет сделать следующие заключения:

— образование сульфатного цинка при обжиге происходит как прямым окислением сульфида цинка, так и с помощью вторичной реакции сульфатизации оксида цинка серным ангидридом;

— в зависимости от целей обжига и условий его проведения для получения сульфата цинка можно пользоваться одним из указанных путей или их сочетанием;

— на процесс сульфатообразования оказывает влияние содержание в промпродуктах соединений меди и железа;

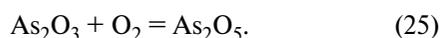
— для протекания вторичной реакции образования сульфата цинка решающее значение имеет концентрация сернистого газа в слое материала;

— в отсутствие сульфида сульфат цинка разлагается при $t > 600$ °С — сначала с образованием основного сульфата, а при $t > 767$ °С в условиях атмосферного давления — с образованием оксида цинка.

3.1.3. Соединения мышьяка

По результатам проведенного анализа в пылях процесса «Ausmelt» мышьяк представлен в форме оксидов As_2O_5 и As_2O_3 .

Триоксид мышьяка обладает высокой летучестью. При $t = 457$ °С упругость паров As_2O_3 равна 0,1 МПа, поэтому мышьяк в форме As_2O_3 переходит в газовую фазу (рис. 7). Однако при избытке кислорода триоксид мышьяка может окислиться до оксида As(V):



В зависимости от условий обжига и вещественного состава обжигаемого материала As_2O_5 может оставаться в огарке в неизменном состоянии или

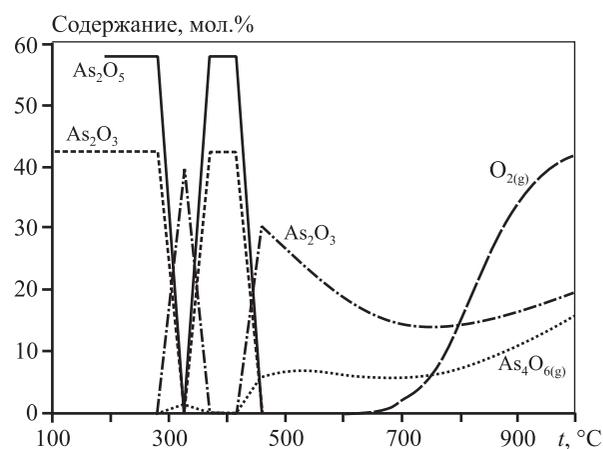
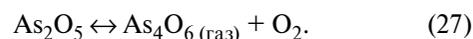
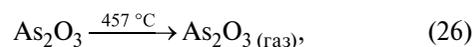


Рис. 7. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакций (26) и (27)

Fig. 7. Change in the composition of phases with rising temperature for reactions (26) and (27)

вступать во взаимодействие с оксидами железа, образуя арсенаты железа (II) и (III): $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ и FeAsO_4 . Так как арсенаты железа не летучи, мышьяк, окисленный до As(V), остается в огарке, что нежелательно. В связи с этим при обжиге мышьяк необходимо переводить в газовую фазу. С этой целью обжиг следует проводить в слабоокислительной атмосфере, что способствует образованию летучего триоксида и сводит к минимуму окисление мышьяка до As(V).

Устойчивые формы оксида мышьяка в газовой фазе — мышьяковистый ангидрид As_2O_3 и его димер As_4O_6 . До $t = 300$ °С основная форма в газовой фазе — димер, выше этой температуры он заметно диссоциирован, а при $t > 1800$ °С газообразный оксид состоит практически из мономерных молекул As_2O_3 . При нагревании As_2O_5 диссоциирует на As_4O_6 (газ) и O_2 :



4. Термодинамика поведения основных элементов и примесей при сернокислотном выщелачивании огарка

На основании результатов рентгенофазового анализа выбраны основные соединения, составляющие огарок обжига мышьяксодержащих пылей,

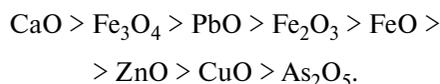
составлены стехиометрические уравнения возможных реакций в системе «огарок—серная кислота» (без учета физического растворения сульфатов меди и цинка).

Основные реакции выщелачивания огарка следующие:

1. $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$,
2. $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$,
3. $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$,
4. $CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$,
5. $CaSiO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2SiO_3$,
6. $FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$,
7. $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$,
8. $Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 4H_2O$,
9. $As_2O_3 + H_2O = 2HAsO_2$,
10. $As_2O_5 + H_2O = 2HAsO_3$.

Для каждой реакции рассчитаны величины энтальпии, изменения свободной энергии Гиббса, константы равновесия и их зависимости от температуры в пределах 20—100 °С. Результаты расчетов ΔG и lgK_p представлены на рис. 8. Номера на диаграммах соответствуют номерам вышеприведенных реакций.

Изменения свободной энергии Гиббса выщелачивания компонентов в зависимости от температуры (см. рис. 8, а) имеют одинаковый характер: ΔG с повышением температуры снижается в абсолютном значении приблизительно линейно. По значениям ΔG реакций 1—4, 6—8 и 10 компоненты можно расположить в ряд по уменьшающейся вероятности их растворения в сернокислой среде:



Поскольку в термодинамических расчетах не учитывается реальное содержание элементов в исходном твердом огарке, данный ряд лишь условно отражает вероятность перехода металлов в раствор.

Расчетные значения ΔG для реакции выщелачивания оксида мышьяка As_2O_3 раствором серной кислоты (реакция 9) составляют от 4,5 до 8,5 кДж/моль, что свидетельствует о термодинамической невозможности протекания реакции с образованием мышьяковистой кислоты. Данный процесс вероятен только при кислотности среды, близкой к нейтральной.

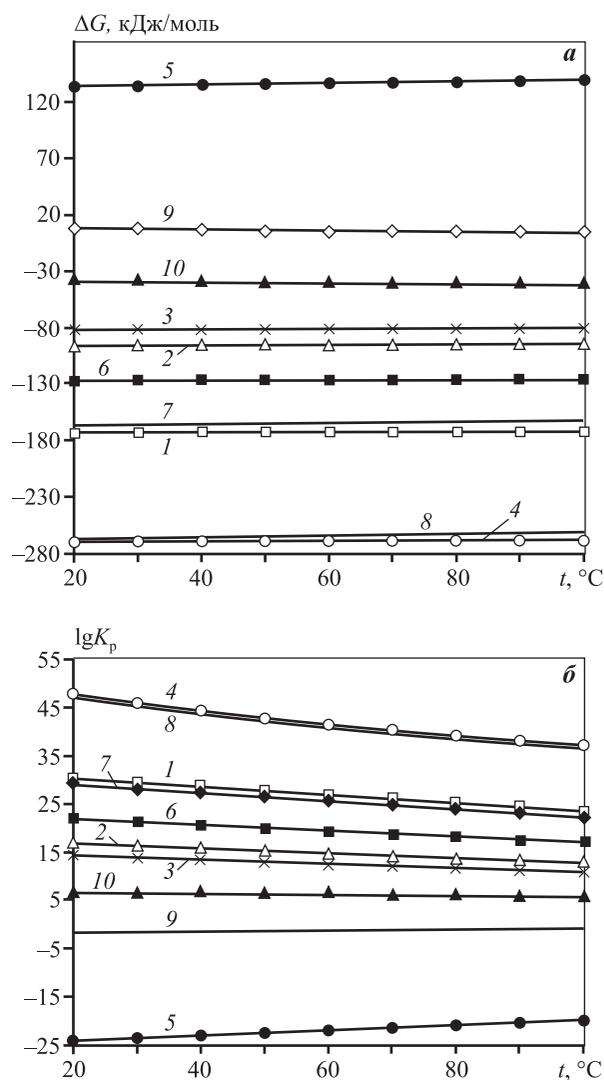


Рис. 8. Сопоставление температурных зависимостей ΔG (а) и lgK_p (б) для различных реакций растворения

Fig. 8. Comparison of temperature dependences ΔG (а) and lgK_p (б) for different dissolution reactions

Выводов о снижении вероятности протекания реакций 1—4, 6—8 и 10 с повышением температуры сделать нельзя, поскольку реальные процессы определяются в большей степени кинетическими закономерностями, вероятнее всего диффузионного характера, особенно для реакций, в ходе которых образуются новые твердые фазы ($PbSO_4$, $CaSO_4$ и др.).

Этими же соображениями можно объяснить ход температурных зависимостей lgK_p (см. рис. 8, б). Абсолютные значения и наклон кривых в полулогарифмических координатах полностью совпадают с вышеприведенным рядом оксидов. Высокие значения констант равновесия реакций раство-

ния свидетельствуют о том, что данные процессы протекают только в прямом направлении и полностью необратимы.

Незначительное уменьшение логарифмов констант равновесия с повышением температуры для реакций 1–4, 6–8 и 10 может свидетельствовать о слабой экзотермичности этих реакций. Увеличение $\lg K_p$ с ростом температуры наблюдается для реакции 5, реализация которой требует повышенных температур.

5. Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 9, показывают, что наибольшее извлечение мышьяка достигается при температуре 500 °С.

При $t = 400$ и 450 °С степень его извлечения составляет 50,1 и 87,5 % соответственно, что свидетельствует о малой интенсивности процесса возгонки оксида мышьяка, так как температура кипения мышьяковистого ангидрида составляет ~460 °С. После достижения температуры кипения, при $t = 500$ °С идет активное улетучивание паров триоксида мышьяка. Конденсация происходит на поверхности кварцевой трубки при комнатной температуре, в связи с чем возгоны формируются в виде мелкокристаллической формы As_2O_3 . Если температура поверхности, на которой конденсируются пары, превышает 310 °С, то образуется стекловидная форма, называемая «мышьяковым стеклом».

Из результатов опытов по сернокислотному выщелачиванию прокаленной пыли следует, что

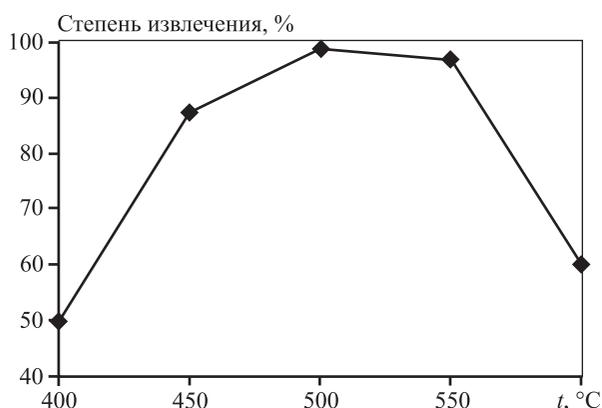


Рис. 9. Зависимость степени извлечения мышьяка от температуры прокаливания пыли

Fig. 9. Dependence of arsenic recovery ratio on dust calcination temperature

наибольший переход меди и цинка из огарка в раствор происходит при выщелачивании образцов, прокаленных при температуре до 550 °С (рис. 10), что обусловлено разрушением сульфидов меди и цинка с образованием соответствующих сульфатов, являющихся растворимой формой. Дальнейшее повышение температуры прокаливания приводит к разложению сульфатов с образованием оксидов. Получение значительных количеств сульфата в продуктах обжига возможно лишь при температуре процесса, не превышающей температуры разложения сульфата.

Таким образом, из результатов опытов по прокаливанию пыли была определена достаточная температура обжига материала. При $t = 550$ °С были получены наиболее удовлетворительные результаты по извлечению мышьяка в возгоны (см. рис. 9) и извлечению меди и цинка в раствор (см. рис. 10), поэтому материал для проведения дальнейших опытов по выщелачиванию предварительно подвергали прокаливанию при $t = 550$ °С.

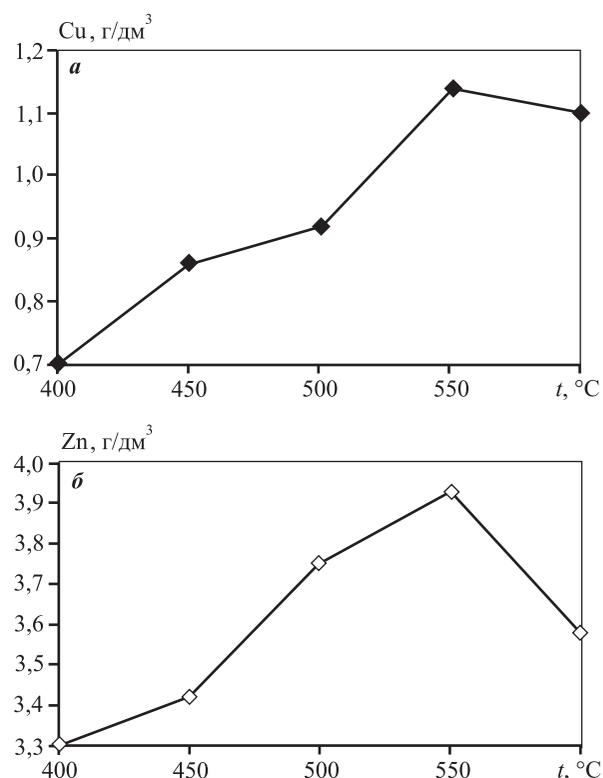


Рис. 10. Зависимости концентраций меди (а) и цинка (б) в растворе после выщелачивания от температуры прокаливания пыли

Fig. 10. Dependences of copper (а) and zinc (б) concentrations in the solution after leaching on dust calcination temperature

Эксперименты по выщелачиванию прокаленных образцов пыли серной кислотой с различной исходной концентрацией показали, что максимальное извлечение меди (94,7 %) и цинка (96,7 %) достигается при концентрации серной кислоты 100 г/дм^3 (рис. 11, а). Достаточная кислотность для проведения дальнейших опытов по выщелачиванию была определена как 50 г/дм^3 , поскольку при этой кислотности значения извлечения меди (92,8 %) и цинка (95,8 %) близки к максимальным, поэтому дальнейшее увеличение кислотности раствора нецелесообразно.

Результаты опытов по определению оптимальной температуры выщелачивания при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 50 \text{ г/дм}^3$ приведены на рис. 11, б.

Максимальные значения извлечений меди и цинка (96,7 и 98,3 % соответственно) достигаются при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$, но нагревание раствора от

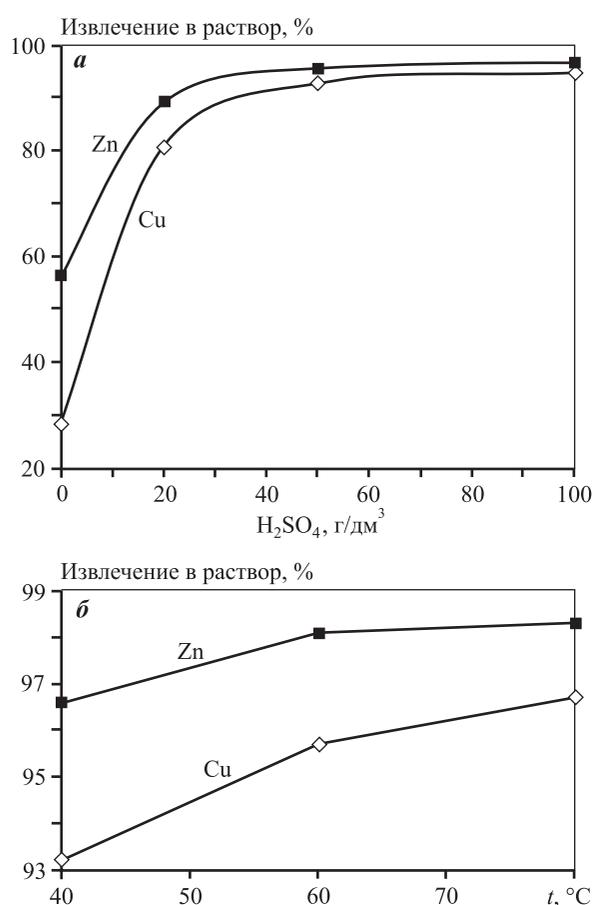


Рис. 11. Извлечение в раствор Cu и Zn в зависимости от исходной кислотности раствора (а) и его температуры (б)

Fig. 11. Cu и Zn recovery into the solution depending on initial solution acidity (а) and temperature (б)

60 до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ нецелесообразно, так как извлечение увеличивается на 1 % для меди и на 0,2 % для цинка. Достаточной была определена температура выщелачивания $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Выводы

1. Исследование прямого выщелачивания пылей «Аусмелт» в сернокислых растворах показало низкое извлечение цинка (не выше 60 %) и меди (50 %) в раствор.

2. Термодинамические расчеты характеристик вероятных реакций обжига мышьяксодержащих пылей и поведения основных элементов и примесей при сернокислотном выщелачивании огарка показали целесообразность низкотемпературного обжига пылей.

3. Температура прокалики $550 \text{ }^\circ\text{C}$ обеспечила наиболее удовлетворительные результаты по извлечению мышьяка в возгоны и извлечению меди и цинка в раствор.

4. При выщелачивании огарков низкотемпературного обжига за счет перевода сульфидных и ферритных соединений меди и цинка в кислоторастворимые формы можно извлечь в раствор более 90 % Cu и Zn.

Результаты опытов по выщелачиванию огарка показали, что начальная кислотность растворов 50 г/дм^3 и температура раствора $60 \text{ }^\circ\text{C}$ являются достаточными условиями для достижения высоких значений извлечения меди и цинка в раствор.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00321).

Acknowledgments: *This research was funded by the Russian Science Foundation (Project № 20-79-00321).*

Литература/References

- Morales A., Cruells M., Roca A., Bergo R. Treatment of copper flash smelter flue dusts for copper and zinc extraction and arsenic stabilization. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 105. P. 148–154.
- Okanigbe Do, Popoola Api, Adeleke A.A. Characterisation of copper smelter dust for copper recovery. *Procedia Manufact.* 2017. Vol. 7. P. 121–126.
- Мамяченков С.В., Сергеев В.А., Сергеева Ю.Ф. Современные способы переработки пылей медеплавильных предприятий. *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т. 30. No. 5. С. 1–19.
Mamyachenkov S.V., Sergeev V.A., Sergeeva Yu.F. Modern methods of processing dust from smelters. Butlerovskii Sbornik. 2012. Vol. 30. No. 5. P. 1–19.

- Ierovskie soobshcheniya*. 2012. Vol. 30. No. 5. P. 1—19 (In Russ.).
4. *Tarasov A.B., Bessер A.D., Maltsev B.I.* Metallurgical processing of secondary zinc raw materials. Moscow: Gintsvetmet, 2004.
Tarasov A.V., Besser A.D., Maltsev V.I. Metallurgical processing of secondary zinc raw materials. Moscow: Gintsvetmet, 2004 (In Russ.).
 5. *Montenegro V., Sano H., Fujisawa T.* Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes. *Miner. Eng.* 2013. Vol. 49. P. 184—189.
 6. *Chen W., Sheng Q.-H., Wang D.-J., Zhang Z.-H., Chen G.-M.* Study on the new process for treating copper converter dusts. *Nonferr. Min. Metall.* 2003. Vol. 3. P. 45—47.
 7. *Скопов Г.В., Беляев В.В., Матвеев А.В.* Вывод из оборота и отдельная переработка пыли электрофильтров плавки Ванюкова ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод». *Цветные металлы*. 2013. No. 8. С. 55—59.
Skopov G.V., Belyaev V.V., Matveev A.V. Decommissioning and separate processing of dust from electrostatic precipitators of Vanyukov smelting of JSC «Sredneural'sky Copper Smelter». *Tsvetnye metally*. 2013. No. 8. P. 55—59 (In Russ.).
 8. *Ya Chen, Ting Liao, Gaibian Li, Baizhen Chen, Xichang Shi.* Recovery of bismuth and arsenic from copper smelter flue dusts after copper and zinc extraction. *Miner. Eng.* 2012. Vol. 39. P. 23—28.
 9. *Розловский А.А., Богданов В.А.* Переработка мышьяковистых полупродуктов предприятий цветной металлургии. *Цветные металлы*. 2003. No. 2. С. 30—32.
Rozlovskii A.A., Bogdanov V.A. Processing of arsenic intermediates of non-ferrous metallurgy enterprises. *Tsvetnye metally*. 2003. No. 2. P. 30—32 (In Russ.).
 10. *Hou X.-G., Zhang Y., Zhang X.* Leaching of copper and zinc from copperconverter dust with sulfuric acid. *Hydrometallurgy of China*. 2011. Vol. 30. P. 57—59.
 11. *Иванов Б.Я., Ярославцев А.С., Ванюшкина Г.Н.* Гидрометаллургическая переработка тонких конвертерных пылей медеплавильного производства. *Цветные металлы*. 1982. No. 4. С. 16—21.
Ivanov B.Ya., Yaroslavtsev A.S., Vanyushkina G.N. Hydro-metallurgical processing of thin converter dust of copper smelting production. *Tsvetnye metally*. 1982. No. 4. P. 16—21 (In Russ.).
 12. *Bakhtiari F., Atashi H., Zivdar M., Seyed Bagheri S.A.* Continuous copper recovery from a smelter's dust in stirred tank reactors. *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 86. P. 50—57.
 13. *Mahdi Mohagheghi, Masoud Askari.* Copper recovery from reverberatory furnace flue dust. *Int. J. Miner. Process.* 2016. Vol. 157. P. 205—209.
 14. *Vitkova M., Ettler V., Hyks J., Astrup T., Kribek B.* Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Appl. Geochem.* 2011. Vol. 26. P. 263—266.
 15. *Xu Zhi-feng, Li Qiang, Nie Hua-ping.* Pressure leaching technique of smelter dust with high-copper and high-arsenic. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. P. 176—181.
 16. *Xue-yi Guo, Yu Yi, Jing Shi, Qing-hua Tian.* Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by NaOH—Na₂S alkaline leaching. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2016. Vol. 26. P. 575—580.
 17. *Yong Kea, Chen Shen, Xiao-Bo Min, Mei-Qing Shi, Li-Yuan Chai.* Separation of Cu and As in Cu—As-containing filter cakes by Cu²⁺-assisted acid leaching. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 172. P. 45—50.
 18. *Сергеева Ю.Ф., Мамяченков С.В., Сергеев В.А., Карелов С.В., Галлямова Н.Р.* Гидрометаллургическая технология переработки тонких пылей медеплавильного производства с использованием комплексобразующего реагента. *Цветные металлы*. 2013. No. 8. С. 79—83.
Sergeeva Yu.F., Mamyachenkov S.V., Sergeev V.A., Karelov S.V., Gallyamova N.R. Hydrometallurgical technology for processing fine dust from smelting production using a complexing reagent. *Tsvetnye metally*. 2013. No. 8. P. 79—83 (In Russ.).
 19. *Мамяченков С.В., Карелов С.В., Набойченко С.С., Якорнов С.А., Усов С.П.* Комплексная переработка цинк и свинецсодержащих пылей предприятий цветной металлургии. М.: ЦНИИЦветмет, 1996.
Mamyachenkov S.V., Karelov S.V., Naboychenko S.S., Yakornov S.A., Usov S.P. Complex processing of zinc and lead-containing dust from non-ferrous metallurgy enterprises. Moscow: TsNIITsvetmet, 1996 (In Russ.).
 20. *Guo-min Jiang, Bing Peng, Yan-jie Liang, Li-yuan Chai, Qing-wei Wang, Qing-zhu Li, Ming Hu.* Recovery of valuable metals from zinc leaching residue by sulfate roasting and water leaching. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. P. 1180—1187.

ПЕРЕРАБОТКА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

© 2021 г. Н.В. Немчинова, А.Э. Бараускас, А.А. Тютрин, В.С. Вологин

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

Статья поступила в редакцию 14.07.21 г., доработана 23.07.21 г., подписана печать 27.07.21 г.

Аннотация: Представлены результаты экспериментальных работ по гидromеталлургической переработке мелкодисперсного техногенного сырья производства первичного алюминия в электролизерах с самообжигающимися анодами (на примере Иркутского алюминиевого завода) – лежалого шлама. Составляющими данного шлама являются пыль электрофильтров (79,7 %), шлам «мокрой» газоочистки (4,4 %) и хвосты флотации угольной пены (15,8 %). Согласно проведенному гранулометрическому анализу, частицы пробы лежалого шлама имеют крупность –50 мкм. По результатам анализа химического состава пробы шлама, основными компонентами в нем являются углерод, криолит, хиолит с незначительным количеством других соединений (корунда, ралстонита, сподумена, флюорита). Эксперименты по выщелачиванию фтора проводились раствором 2 %-ного едкого натра при числе оборотов мешалки ~1020 об/мин. Методом математического планирования трехфакторного эксперимента установлено, что для достижения максимальной концентрации фтора в растворе (15,844 г/дм³) оптимальными параметрами щелочного выщелачивания фтора являются температура 90 °С, отношение жидкого к твердому 9 : 1 и продолжительность 90 мин. Получено уравнение многомерного полинома процесса щелочного выщелачивания фтора из лежалого шлама. Из фторсодержащих растворов был получен криолит (по реакции взаимодействия фторида натрия с бикарбонатом натрия и алюминатным раствором), что подтверждено данными рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: производство первичного алюминия, техногенное сырье, шлам, выщелачивание фтора, параметры выщелачивания, криолит.

Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ) (664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83).
E-mail: ninavn@yandex.ru.

Бараускас А.Э. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ. E-mail: barauskas.alena@mail.ru.

Тютрин А.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ.
E-mail: an.tu@inbox.ru.

Вологин В.С. – студент кафедры металлургии цветных металлов ИРНИТУ. E-mail: slavavologin99@mail.ru.

Для цитирования: Немчинова Н.В., Бараускас А.Э., Тютрин А.А., Вологин В.С. Переработка мелкодисперсного техногенного сырья производства алюминия с целью извлечения ценных компонентов. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. № 5. С. 38–49. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-38-49.

Processing of finely dispersed technogenic raw materials for aluminum production in order to extract valuable components

N.V. Nemchinova, A.E. Barauskas, A.A. Tyutrin, V.S. Vologin

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

Received 14.07.2021, revised 23.07.2021, accepted for publication 27.07.2021

Abstract: The paper provides the results of experiments on the hydrometallurgical processing of finely dispersed technogenic raw materials for primary aluminum production in Soderberg cells (case study of the Irkutsk Aluminum Smelter) – aged sludge. The components of this sludge are dust from electrostatic precipitators (79.7 %), wet gas cleaning sludge (4.4 %) and coal froth flotation tailings (15.8 %). According to the grain-size analysis carried out, aged sludge sample particles have a size of –50 μm. According to the chemical composition analysis of the sludge sample, main components in it are carbon, cryolite, chiolite with a small amount of other compounds (corundum, ralstonite, spodumene, fluorite). Fluorine leaching experiments were carried out with a 2 % sodium hydroxide solution at a stirrer speed of ~1020 rpm. Using the mathematical planning of a three-factor experiment, it was found that the maximum concentration of fluorine in the solution (15.844 g/dm³) is achieved with the following optimal parameters of fluorine alkaline leaching: temperature of 90 °C, liquid-to-solid ratio of 9 : 1, and time of

90 min. The multidimensional polynomial equation was obtained for fluorine alkaline leaching from aged sludge. Cryolite was obtained from fluorine-containing solutions (by the reaction of sodium fluoride interaction with sodium bicarbonate and an aluminate solution), which was confirmed by X-ray phase analysis data.

Keywords: primary aluminum production, technogenic raw materials, sludge, fluorine leaching, leaching parameters, cryolite.

Nemchinova N.V. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of non-ferrous metals metallurgy, Irkutsk National Research Technical University (INRTU) (664074, Russia, Irkutsk, Lermontova str., 83). E-mail: ninavn@yandex.ru.

Barauskas A.E. – postgraduate student of the Department of non-ferrous metals metallurgy, INRTU. E-mail: barauskas.alena@mail.ru.

Tyutrin A.A. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of non-ferrous metals metallurgy, INRTU. E-mail: an.tu@inbox.ru.

Vologin V.S. – student, Department of non-ferrous metals metallurgy, INRTU. E-mail: slavavologin99@mail.ru.

For citation: *Nemchinova N.V., Barauskas A.E., Tyutrin A.A., Vologin V.S.* Processing of finely dispersed technogenic raw materials for aluminum production in order to extract valuable components. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 5. P. 38–49 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-38-49.

Алюминий находит широкое применение в различных областях промышленности благодаря своим уникальным свойствам: высокие электропроводность и коррозионная стойкость, малая плотность и способность образовывать сплавы с другими элементами [1–4]. Объемы производства алюминия во всем мире занимают лидирующие позиции по сравнению с другими цветными металлами [5], и алюминиевая промышленность неуклонно совершенствуется за счет повышения технологических показателей электролиза криолитоглиноземных расплавов [6–9], расширения сырьевой базы для получения глинозема [10, 11], разработки предложений по улучшению экологических показателей [12–15] и расширения номенклатуры выпускаемой продукции [16–19].

Основным способом получения первичного алюминия в промышленных масштабах является электролиз криолитоглиноземных расплавов [1]. На российских предприятиях компании «РУСАЛ», производящих первичный алюминий, преобладают ванны с самообжигающимися анодами. При осуществлении технологического процесса на электролизерах данного типа неизбежно образуются мелкодисперсные техногенные отходы (пыль электрофильтров, хвосты флотации, шлам «мокрой» газоочистки [20]). Данные материалы направляются на шламовые поля вблизи алюминиевых предприятий, образуя лежалый шлам, что приводит к загрязнению окружающей среды. Это происходит из-за отсутствия технологий по переработке отходов, которые обеспечивали бы полностью извлечения ценных компонентов. Кроме того, складирование образующихся мелкодисперсных

фторуглеродсодержащих материалов связано со значительными материальными затратами в виде ежегодной платы за размещение отходов в шламо-накопителях вблизи алюминиевых предприятий.

Согласно исследованиям авторов [20], основными соединениями в составе лежалого шлама являются углерод, криолит, хиолит, оксид алюминия, сульфат натрия, флюорит, эльпазолит. Средний диаметр частиц пыли электрофильтров составляет 10–25 мкм, минерального шлама системы газоочистки — 7–20 мкм, хвостов флотации — 35–75 мкм (последние представлены в основном углеродом — до 80,5 % [20]). Анализ приведенных в табл. 1 [21] данных показывает, что самым богатым по сумме полезных компонентов является шлам газоочистки ($\Sigma F, Na, Al \sim 62,97\%$), а пыль электрофильтров содержит ~41 % ценных фтора, натрия и алюминия, но данный вид техногенного сырья содержит меньшее количество фтора, в отличие от других составляющих лежалого шлама. На рис. 1 показано соотношение компонентов шлама (в среднем), хранящегося вблизи Иркутского алюминиевого завода (филиала ПАО «Русал Братск» в г. Шелехов). Большая часть приходится на пыль электрофильтров (79,7 %).

Пыль электрофильтров и шлам газоочистки относятся к 3-му классу опасности, хвосты флотации — к 4-му. В связи с этим проблема разработки способов утилизации данного техногенного сырья на сегодняшний день стоит особенно остро.

В связи с тем, что данные виды отходов хранятся на одном шламовом поле, смешанные друг с другом (что в статье обозначено как «лежалый шлам»), целью настоящих исследований являлась разра-

Таблица 1. Химический состав мелкодисперсных фторуглеродсодержащих отходов производства алюминия на Иркутском алюминиевом заводе [21]

Table 1. Chemical composition of finely dispersed fluorine-containing waste of aluminum production at the Irkutsk Aluminum Smelter [21]

Наименование отхода	Содержание, мас. %								
	F	Na	Al	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	MgF ₂	SO ₄ ²⁻	Прочее
Хвосты флотации	6,34	4,17	3,46	1,33	0,07	1,16	0,67	0,27	82,53
Шлам газоочистки	27,84	20,55	14,58	0,16	1,83	1,54	0,31	4,43	21,51
Пыль электрофильтров	14,37	9,59	16,81	0,22	2,77	1,50	1,10	2,75	42,43

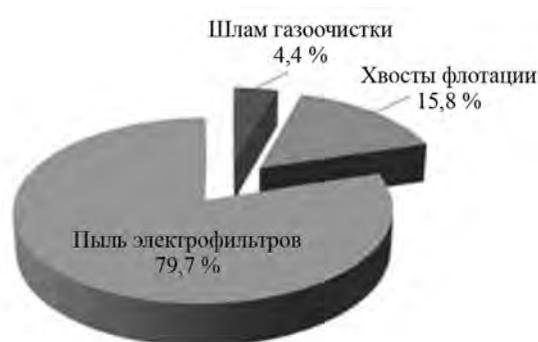


Рис. 1. Соотношение компонентов лежалого шлама, образующегося при получении алюминия

Fig. 1. Ratio of components in aged sludge formed during aluminum production

ботка вопроса возможной переработки уже накопленного техногенного сырья, имеющего в своем составе фторсодержащие соединения [21]. Соотношение составляющих лежалого шлама зависит от объема образования того или иного отхода в процессе электролиза, в связи с чем пробоподготовка при проведении исследований приобретает важное значение.

Согласно результатам аналитических исследований элементного и фазового составов образца (средней пробы) лежалого шлама со шламонакопителя Иркутского алюминиевого завода [21], в нем содержится $\approx 40,0$ % полезных компонентов (в частности, фтора), которые необходимо извлекать и возвращать в технологический процесс электролиза либо производить попутную продукцию.

Объект исследований

Для проведения экспериментальных работ по выщелачиванию фтора были отобраны пробы лежалого шлама со шламонакопителя Иркутского

алюминиевого завода. Образцы отбирались на площадке временного хранения, куда со шламонакопителя с помощью экскаваторов и самосвалов была извлечена и транспортирована опытная партия шлама в количестве около 4000 т. Пробы отбирали ручным способом (с помощью совкового пробоотборника). В каждой точке (на расстоянии 2 м в шахматном порядке) совком выбирали порцию материала с глубины 0,5–0,7 м.

Для исследования фазового состава образцов был проведен рентгенофазовый (рентгеноструктурный) анализ с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с вертикальным θ - θ гониометром. Съемка выполнена с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (в диапазоне углов 2θ от 3 до 80°). Для идентификации фаз использовалась база порошковых дифрактограмм PDF-2 (Diffracplus, PDF-2, 2007 г.). Ранее в работе [21] был также изучен фазовый состав пробы лежалого шлама. На рис. 2 представлена дифрактограмма пробы, отобранной для экспериментальных исследований.

Анализ дифрактограмм показал, что основными соединениями в пробах шлама со шламохранилища Иркутского алюминиевого завода являются: криолит, углерод, хиолит, а также следы оксида алюминия (корунда), ральстонита, сподумена, флюорита, доломита и др.

Исследования гранулометрического состава образцов лежалого шлама проводились с помощью лазерного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoTecplus» (фирма «Fritsch», Германия) в жидкой среде. Для получения представительных проб материал предварительно тщательно перемешивался и усреднялся путем квартования. Были проведены 3 параллельных измерения каждой пробы материала, результаты представлены в табл. 2.

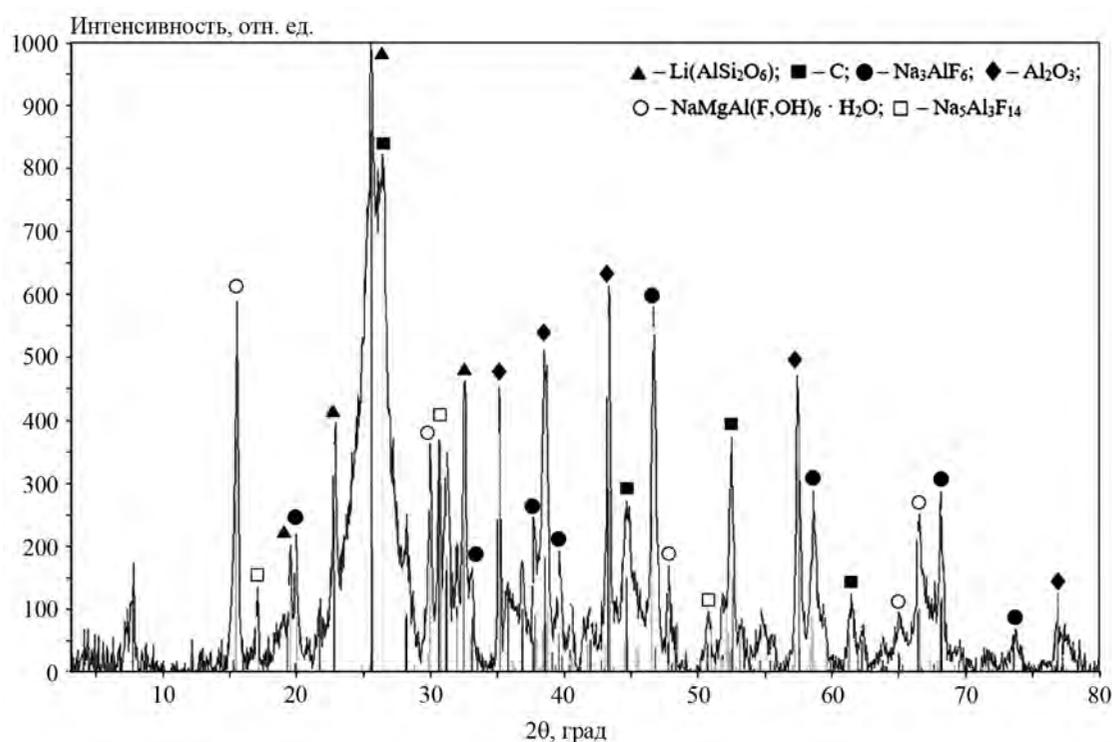


Рис. 2. Дифрактограмма пробы лежалого шлама

Fig. 2. XRD pattern of aged sludge sample

Таблица 2. Распределение частиц образца шлама по выходу

Table 2. Sludge sample particle distribution by yield

Крупность, мкм	Выход класса, %				Коэффициент вариации, %
	Среднее	Номер измерения			
		1	2	3	
0,1	0	0	0	0	0
0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	6,2
0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	6,3
0,5	1,8	1,6	1,8	1,9	6,0
1,0	4,3	4,0	4,4	4,6	5,1
1,5	6,8	6,4	6,9	7,2	4,9
3,0	15,3	14,3	15,4	16,2	5,2
5,0	25,8	24,1	26,0	27,2	5,0
10	45,0	43,0	45,3	46,5	3,2
15	60,7	59,3	61,0	61,9	1,7
25	85,3	84,8	85,4	85,8	0,5
45	99,5	99,5	99,8	99,6	0
50	100,0	100,0	100,0	100,0	0

Согласно проведенному гранулометрическому анализу, частицы пробы лежалого шлама представлены классом крупности –50 мкм, 90 % составляет класс –28,1 мкм, 50 % – класс –11,5 мкм.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа средней пробы лежалого шлама, выполненного на спектрометре S8 TIGER (Bruker Optik GmbH, Германия), образец представлен в основном углеродом (52,8 %) и полезными компонентами (по сумме F, Na, Al ≈ 42 %).

Пути переработки отходов алюминиевого производства

В настоящее время разработаны различные технологические предложения по переработке техногенных отходов алюминиевого производства.

Так, авторы работы [15] занимаются вопросами переработки глиноземсодержащего смета — техногенного сырья, образующегося в ПАО «РУСАЛ Братск» (на Братском алюминиевом заводе). Предложены решения по применению методов повышения качества материала — отделение методами гравитационного обогащения примесных соединений (SiO₂ и FeO) для получения глиноземсодер-

жащего концентрата, пригодного к использованию в качестве дополнительного сырьевого источника для получения алюминия.

Имеются предложения по переработке угольной и огнеупорной частей отработанной футеровки электролизера с получением продуктов, которые рекомендованы для применения как в процессе электролиза [22], так и в других смежных отраслях [23–26]. Авторы [27] исследовали возможность использования мелкодисперсных отходов производства обожженных анодов в металлургии кремния в качестве углеродистого восстановителя в составе окомкованной шихты.

На Братском алюминиевом заводе в промышленном масштабе перерабатывают совместно методом флотации мелкодисперсный шлам «мокрой» газоочистки и угольную пену. Это позволило достичь увеличения на 10 % выхода фторглиноземного концентрата и повышения содержания углерода (до 88 мас.%) в хвостах флотации [28]. В настоящее время на предприятии ~25 % шлама газоочистки вовлекается в переработку данным способом, при этом снижается расход флотореагентов (керосина — на 50 %, масла — на 40 %). Однако два других вида мелкодисперсных материалов (пыль газоочистки и хвосты флотации угольной пены) остаются невостребованными.

Авторами [29] проведены исследования по получению фторида кальция из растворов, полученных при гидрометаллургической переработке пробы из смеси шламов газоочистки, измельченной угольной части отработанной футеровки и пыли электрофильтров Братского алюминиевого завода. Полученные экспериментальные образцы CaF_2 содержали от 90 до 95,5 % основного вещества, и он был рекомендован в качестве «холодной» добавки в электролит при производстве первичного алюминия.

Авторами [30] проведены исследования, в результате которых предложено использовать смесь хвостов флотации угольной пены и измельченной угольной части отработанной футеровки (после предварительной обработки ее с целью удаления фтора) для производства анодной массы самообжигающихся анодов.

Исследования авторов [31] были направлены на экспериментальное подтверждение возможности применения трех видов образующихся мелкодисперсных фторуглеродных техногенных отходов ПАО «РУСАЛ Братск» в качестве восстановителя для выплавки чугуна. Извлечение железа из же-

лезорудного концентрата Коршуновского горно-обогатительного комбината составило в среднем 94 %.

Для выплавки кремния в составе окомкованной шихты наряду с кремнеземсодержащей пылью газоочистки руднотермических печей предложено использовать и пыль электрофильтров, образующуюся при производстве первичного алюминия [32]. Данные рентгенофазового анализа продукта плавки, полученного в высокотемпературной печи типа НТФ 17/10 при температуре 1710 ± 5 °С, подтвердили получение карбида кремния [33].

Исследователями [34] предложена технология сернокислотной переработки фторсодержащих отходов алюминиевого производства с получением HF.

Целью наших исследований явилось определение оптимальных параметров процесса выщелачивания фтора из образцов лежалого шлама алюминиевого производства методом математического планирования трехфакторного эксперимента.

Эксперименты по выщелачиванию фтора из пробы лежалого шлама

Основным растворителем фтора из техногенных отходов, которые образуются при производстве алюминия электролизом криолитоглиноземных расплавов, является раствор едкого натра [14, 20, 29, 35]. На основании изученных литературных источников [14, 29, 36] фиксированными параметрами выщелачивания были приняты следующие: концентрация едкого натра — 2,0 %; число оборотов мешалки ~1020 об/мин. В наших экспериментах раствор готовился путем смешения твердого технического гидроксида натрия (ГОСТ Р 55064-2012) и расчетного количества дистиллированной воды.

Перемешивание пульпы осуществлялось с использованием верхнеприводной мешалки «IKA RW 16 basic». Для поддержания температуры процесса в заданном интервале применялась песчаная баня с регулируемым нагревом температуры.

В качестве варьируемых параметров процесса были приняты следующие:

- продолжительность выщелачивания: $x_1 = 30 \div 90$ мин;
- температура выщелачивания: $x_2 = 60 \div 90$ °С;
- отношение жидкого к твердому (Ж : Т): $x_3 = (6 : 1) \div (9 : 1)$.

Выщелачивание проводили в термостойком фарфоровом стакане емкостью 650 мл при постоянном перемешивании и нагревании. Температуру раствора контролировали лабораторным ртутным термометром и поддерживали постоянной в течение всего периода выщелачивания.

Пульпу после выщелачивания пропускали через бумажный фильтр «синяя лента» с помощью вакуумного насоса, колбы Бунзена и воронки Бюхнера. Нерастворимый осадок от фильтрации пульпы промывали дистиллированной водой; отфильтрованный раствор анализировали на определение концентрации фтора с использованием методики измерений массовой концентрации фторид-ионов на основе системы капиллярного электрофореза «Капель» [37]. Данные значения были приняты в качестве выходного параметра (y) при математическом планировании эксперимента.

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимальных значений параметров выщелачивания был составлен план трехфакторного эксперимента. В качестве основного уровня ($\tilde{\chi}_{0i}$) и интервалов варьирования (J_i) выбра-

ны, соответственно: x_1 , мин — 60 и 30; x_2 , °С — 75 и 15; x_3 — 7,5 и 1,5 (табл. 3).

На основе результатов 8 опытов, отвечающих верхнему и нижнему уровням факторов, которые являются значимыми для расчета модели, построена матрица планирования эксперимента типа 2^3 в кодовом масштабе (табл. 4).

В результате расчета коэффициентов математической модели процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама уравнение имеет следующий вид:

$$y = 7,79 + 2,38x_1 - 1,86x_2 - 1,03x_3 - 1,04x_1x_2 - 0,78x_1x_3 + 0,41x_2x_3 + 0,53x_1x_2x_3.$$

Проверку адекватности модели проводим по критерию Фишера (F -критерию). Его табличное значение, принятое при уровне значимости $\alpha = 0,05$, числе степеней свободы для дисперсии неадекватности $f_{неад} = 1$ и числе степеней свободы для дисперсии воспроизводимости $f_y = 8$, составляет $F_{табл} = 5,3$.

Расчетное значение критерия Фишера определялось по формуле

$$F_{расч} = S_{ад}^2 / S_{в}^2,$$

где $S_{ад}^2$ — дисперсия, характеризующая откло-

Таблица 3. Условия эксперимента

Table 3. Experimental conditions

Фактор	Нулевой уровень $\tilde{\chi}_{0i}$ (0)	Интервал варьирования J_i	Верхний уровень фактора (+)	Нижний уровень фактора (-)
Продолжительность (x_1)	60	30	90	30
Температура (x_2)	75	15	90	60
Ж : Т (x_3)	7,5	1,5	9	6

Таблица 4. План эксперимента в кодовом масштабе

Table 4. Experimental plan in the coded scale

Опыт	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y
1	+	-	-	-	+	+	+	-	4,219
2	+	-	-	+	+	-	-	+	4,968
3	+	-	+	-	-	+	-	+	6,104
4	+	-	+	+	-	-	+	-	6,346
5	+	+	-	-	-	-	+	+	6,392
6	+	+	-	+	-	+	-	-	8,135
7	+	+	+	-	+	-	-	-	10,311
8	+	+	+	+	+	+	+	+	15,844

нение экспериментальных значений параметра оптимизации от его теоретического значения, рассчитанного с помощью исследуемой модели; S_v^2 — дисперсия воспроизводимости измерения концентрации ионов фтора в растворе выщелачивания.

По результатам расчета

$$F_{\text{расч}} = 0,0035/0,08452 = 0,041.$$

При соотношении $F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$ гипотеза об адекватности полученной модели процесса выщелачивания фтора из лежалого шлама алюминиевого производства не отвергается при 5 %-ном уровне значимости.

Полученные экспериментальные данные были визуализированы в виде поверхностей отклика с помощью компьютерной программы «Statistica 10.0» [38].

По результатам проведения полного трехфакторного эксперимента можно сделать вывод, что продолжительность выщелачивания $\tau = 90$ мин способствует более полному переходу фтора из лежалого шлама в раствор (получены наибольшие значения концентрации $F^- = 15,166 \pm 15,844$ г/дм³, рис. 3, а). В ходе дополнительных исследований было установлено, что при большей (>90 мин) длительности опыта концентрация в растворе F^- практически не изменяется и дальнейшее увеличение продолжительности процесса нецелесообразно. Температура процесса также оказывает положительное влияние на переход фтора в раствор. Из рис. 3, б видно, что концентрация фторид-иона достигает максимального значения 15,844 г/дм³ при $\tau = 90$ мин и Ж : Т = 9 : 1 (при $t = 90$ °С). Отношение Ж : Т является одним из основных параметров процес-

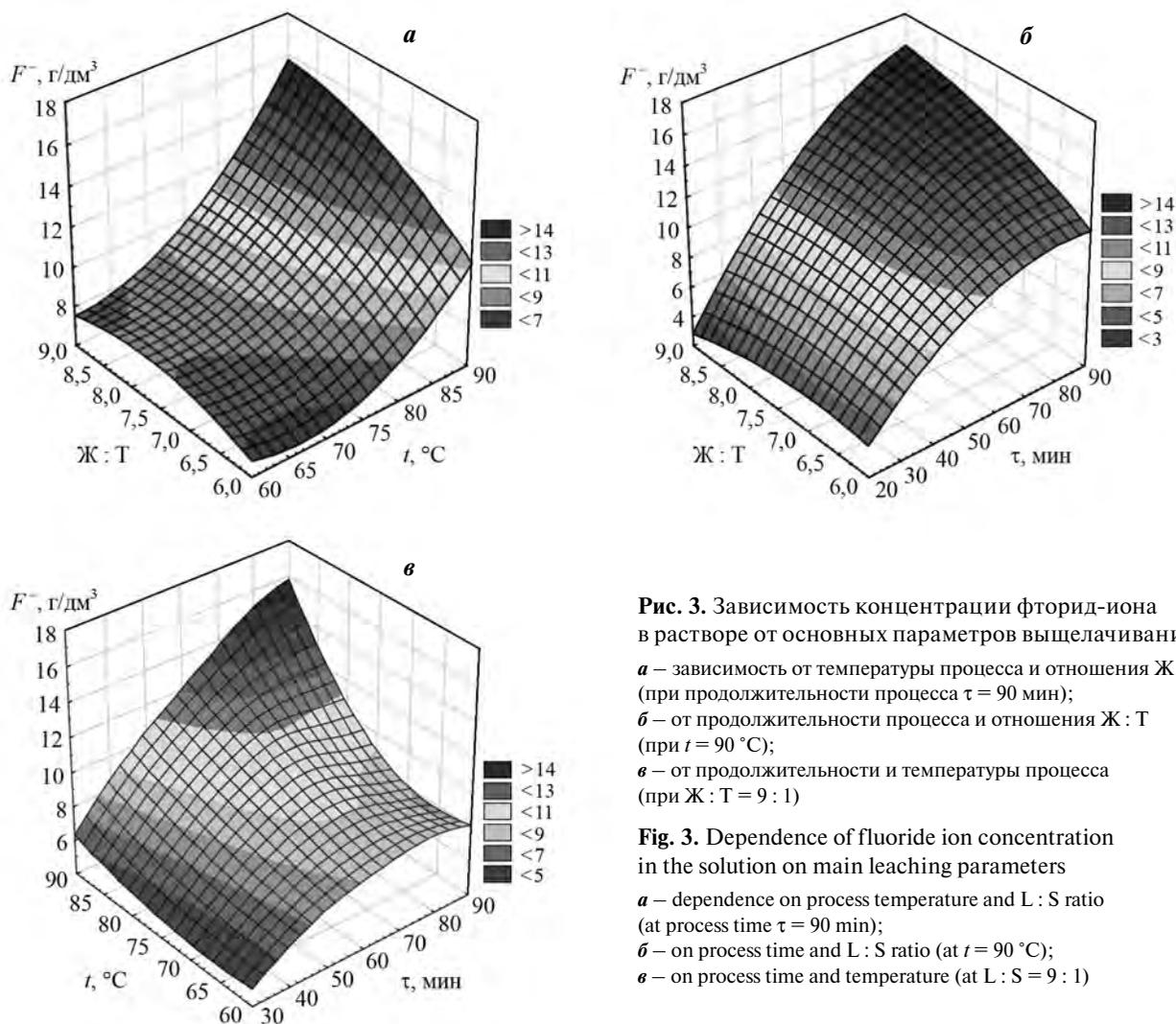


Рис. 3. Зависимость концентрации фторид-иона в растворе от основных параметров выщелачивания
 а – зависимость от температуры процесса и отношения Ж : Т (при продолжительности процесса $\tau = 90$ мин);
 б – от продолжительности процесса и отношения Ж : Т (при $t = 90$ °С);
 в – от продолжительности и температуры процесса (при Ж : Т = 9 : 1)

Fig. 3. Dependence of fluoride ion concentration in the solution on main leaching parameters
 а – dependence on process temperature and L : S ratio (at process time $\tau = 90$ min);
 б – on process time and L : S ratio (at $t = 90$ °С);
 в – on process time and temperature (at L : S = 9 : 1)

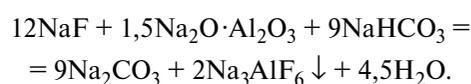


Рис. 4. Фотография образца криолита, полученного из фторсодержащего раствора гидromеталлургической обработки пробы лежалого шлама

Fig. 4. Photograph of a cryolite sample obtained from the fluorine-containing solution for aged sludge sample hydrometallurgical treatment

са выщелачивания (рис. 3, *в*): с его увеличением больше 9 : 1 концентрация F^- в растворе повышается незначительно, а дальнейшее возрастание жидкой фазы может привести к увеличению растворооборота (при возможном внедрении в производство).

С использованием полученных фторсодержащих растворов были проведены первоначальные эксперименты по кристаллизации криолита, отвечающего требованиям электролиза криолито-глиноземных расплавов, по традиционной технологии с применением бикарбоната натрия и алюминатного раствора [39]:



Кристаллизация криолита осуществлялась в процессе смешения фторсодержащего раствора с порошком алюмината натрия (ТУ 6-09-01-727-87) при температуре 70 °С в течение 120 мин. В результате взаимодействия компонентов, содержащихся в растворах (фторид натрия, сода, бикарбонат и

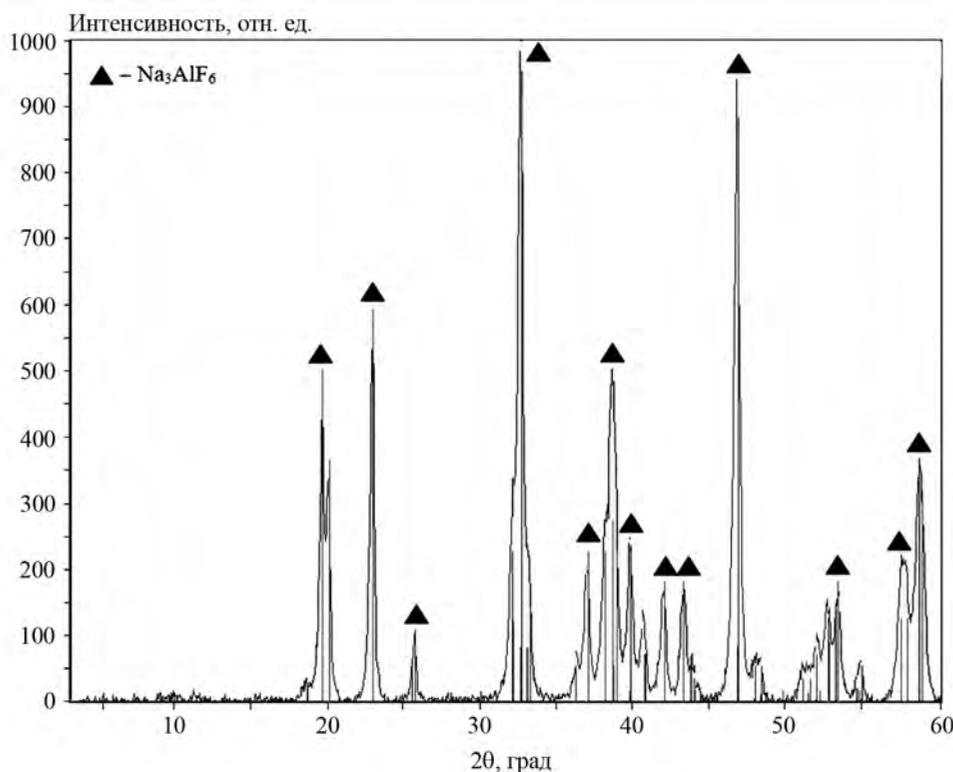


Рис. 5. Дифрактограмма опытного образца криолита, полученного из растворов выщелачивания фтора из лежалого шлама

Fig. 5. XRD pattern of a cryolite test sample obtained from solutions for fluorine leaching from aged sludge

алюминат натрия), в стакане практически мгновенно протекает реакция образования криолита, который выпадает в осадок. По окончании опыта полученную пульпу фильтровали через бумажный фильтр на вакуум-фильтре, затем осадок промывали небольшим количеством дистиллированной воды и высушивали (рис. 4).

Согласно проведенному рентгенофазовому анализу (условия съемки описаны выше), полученный образец представляет собой криолит (рис. 5).

Заключение

При производстве алюминия на электролизерах с самообжигающимися анодами образуются мелкодисперсные фторуглеродсодержащие техногенные отходы (шламы «мокрой» газоочистки», хвосты флотации, пыль электрофильтров), складываемые на шламовых полях вблизи предприятий. При этом данное техногенное сырье (лежалый шлам) содержит ценные компоненты, которые можно вернуть в процесс электролиза в виде фтористых солей.

Объектом исследований явился лежалый шлам Иркутского алюминиевого завода с крупностью частиц в среднем — 50 мкм и содержанием в среднем до 42 % ценных элементов (F, Na, Al). Основными соединениями в пробах шлама со шламоохранилища являются: криолит, углерод, хиолит; в незначительном количестве также содержатся корунд, ралльстонит, сподумен, флюорит и др.

Нами были проведены эксперименты по выщелачиванию фтора из пробы лежалого шлама раствором 2 %-ного NaOH. Методом математического планирования эксперимента установлено, что для достижения максимальной концентрации фтора в растворе (15,844 г/дм³) оптимальными параметрами выщелачивания фтора являются температура 90 °С, соотношение жидкой и твердой фаз 9 : 1 и продолжительность процесса 90 мин. Получено уравнение математической модели (многомерного полинома) выщелачивания фтора из лежалого шлама

$$y = 7,79 + 2,38x_1 - 1,86x_2 - 1,03x_3 - 1,04x_1x_2 - 0,78x_1x_3 + 0,41x_2x_3 + 0,53x_1x_2x_3.$$

Из растворов выщелачивания был получен криолит, который может быть востребован в процессе электролиза криолитоглиноземных расплавов. Это также приведет к уменьшению объемов

храняемого вблизи алюминиевых производств лежалого шлама.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90212.

Acknowledgments: *The reported study was funded by RFBR, project number 20-38-90212.*

Литература/References

1. *Grjothelm K., Kvande H.* Introduction to aluminium electrolysis. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1993.
2. *Stojanovic B., Bukvic M., Epler I.* Application of aluminium and aluminum alloys in engineering. *Appl. Eng. Lett.* 2018. Vol. 3. No. 2. P. 52—62. <https://doi.org/10.18485/aeletters.2018.3.2.2>.
3. *Varshney D., Kumar K.* Application and use of different aluminium alloys with respect to workability, strength and welding parameter optimization. *Ain Shams Eng. J.* 2021. Vol. 12. Iss. 1. P. 1143—1152. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.05.013>.
4. *Summers P.T., Chen Y., Rippe C.M., Allen B., Mouritz A.P., Case S.W., Lattimer B.Y.* Overview of aluminum alloy mechanical properties during and after fires. *Fire Sci. Rev.* 2015. Vol. 4. No. 3. <https://doi.org/10.1186/s40038-015-0007-5>.
5. *Dudin M.N., Voykova N.A., Frolova E.E., Artemieva J.A., Rusakova E.P., Abashidze A.H.* Modern trends and challenges of development of global aluminum industry. *Metalurgija.* 2017. Vol. 56. No. 1—2. P. 255—258.
6. *Tarcy G.P., Torklep K.* Current efficiency in prebake and Soderberg cells. *Essent. Read. Light Metals.* 2013. Vol. 2. P. 211—216. <https://doi.org/10.1002/9781118647851.ch30>.
7. *Mann V., Buzunov V., Pitertsev N., Chesnyak V., Polyakov P.* Reduction in power consumption at UC Rusal's Smelters 2012—2014. *Light Metals.* 2015. P. 757—762. <https://doi.org/10.1002/9781119093435.ch128>.
8. *Бажин В.Ю., Смольников А.Д., Петров П.А.* Концепция энергоэффективного производства алюминия «Электролиз 600+». *Международ. науч.-исслед. журн.* 2016. No. 5. Ч. 3. С. 37—40. <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.47.113>.
Bazhin V.Yu., Smol'nikov A.D., Petrov P.A. Concept of energy efficiency aluminum production «Electrolysis 600+». *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal (International Research Journal).* 2016. Vol. 5. Iss. 3. P. 37—40. (In Russ.) <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.47.113>.
9. *Григорьев В.Г., Теникин С.В., Кузаков А.А., Пьянкин А.П., Тимкина Е.В., Пинаев А.А.* Автоматическая подача сырья в производстве алюминия. *Вестн. Горно-металл. секции Росс. академии естеств. наук. Отд.-ие металлургии.* 2017. No. 39. С. 97—104.

- Grigoriev V.G., Tepikin S.V., Kuzakov A.A., Ryankin A.P., Timkina E.V., Pinaev A.A. Automatic feed of raw materials in aluminum production. *Vestnik Gorno-metallurgicheskoi seksii Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk. Otdelenie metallurgii*. 2017. No. 39. P. 97–104 (In Russ.).
10. Шепелев И.И., Головных Н.В., Сахачев А.Ю., Жижжаев А.М., Котлягин А.Г. Улучшение качества спека известняково-нефелиновой шихты путем ввода в нее гипсо-ангидритового техногенного сырья. *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2018. Т. 22. No. 5. С. 225–239. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2018-5-225-239>.
Shepelev I.I., Golovnykh N.V., Sakhachev A.Yu., Zhizhaev A.M., Kotlyagin A.G. Improving limestone-nepheline charge sinter quality by gypsum anhydrate technogenic raw material introduction. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2018. Vol. 22. No. 5. P. 225–239 (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2018-5-225-239>.
 11. Bazhin V.Yu., Brichkin V.N., Sizyakov V.M., Cherkasova M.V. Pyrometallurgical treatment of a nepheline charge using additives of natural and technogenic origin. *Metallurgist*. 2017. Vol. 61. Iss. 1. P. 147–154. <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0468-y>.
 12. Pawlek R.P. Spent potlining: An update. *Light Metals*. 2012. P. 1313–1317. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48179-1_227.
 13. Виноградов А.М., Пинаев А.А., Виноградов Д.А., Пузин А.В., Шадрин В.Г., Зорько Н.В., Сомов В.В. Повышение эффективности укрытия электролизеров Содерберга. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017. No. 1. С. 19–30. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-19-30>.
Vinogradov A.M., Pinaev A.A., Vinogradov D.A., Puzin A.V., Shadrin V.G., Zorko N.V., Somov V.V. Increasing hooding efficiency of Soderberg cells. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2017. No. 1. P. 19–30 (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-1-19-30>.
 14. Баранов А.Н., Тимкина Е.В., Тютрин А.А. Исследования по выщелачиванию фтора из углеродсодержащих материалов производства алюминия. *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2017. Т. 21. No. 7. С. 143–151. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-7-143-151>.
Baranov A.N., Timkina E.V., Tyutrin A.A. Research on leaching fluorine from carbon-containing materials of aluminum production. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2017. Vol. 21. No. 7. P. 143–151 (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-7-143-151>.
 15. Бурдонов А.Е., Зелинская Е.В., Гавриленко Л.В., Гавриленко А.А. Изучение вещественного состава глиноземсодержащего материала алюминиевых электролизеров для использования в технологии первичного алюминия. *Цветные металлы*. 2018. No. 3. С. 32–38. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.03.05>.
Burdonov A.E., Zelinskaya E.V., Gavrilenko L.V., Gavrilenko A.A. Investigation of substantial composition of alumina-bearing material of aluminium electrolyzers for usage in primary aluminium technology. *Tsvetnye Metally*. 2018. No. 3. P. 32–38 (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.03.05>.
 16. Tian X., Zhu A., Wei J., Han R. Preparation and forming technology of particle reinforced aluminum matrix composites. *Mater. Sci.: Adv. Compos. Mater.* 2017. Vol. 1. No. 1. P. 1–9.
 17. Stojanović B., Ivanović L. Application of aluminium hybrid composites in automotive industry. *Tehnički vjesnik*. 2015. Vol. 22. No. 1. P. 247–251. <https://doi.org/10.17559/TV-20130905094303>.
 18. Su Hai, Gao Wenli, Feng Zhaohui, Lu Zheng. Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al₂O₃ particle reinforced aluminium matrix composites. *Mater. Design*. 2012. Vol. 36. P. 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.11.064>.
 19. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: Изд. дом «МИСиС», 2010.
Belov N.A. Phase composition of industrial and promising aluminum alloys. Moscow: MISIS, 2010 (In Russ.).
 20. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства. Красноярск: Классик Центр, 2004.
Kulikov B.P., Istomin S.P. Processing of aluminum waste products. Krasnoyarsk: Klassik Tsentr, 2004 (In Russ.).
 21. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Бараускас А.Э. Анализ химического состава техногенных материалов производства первичного алюминия для поиска рациональных методов их переработки. *Цветные металлы*. 2019. No. 12. С. 22–29. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.12.03>.
Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Barauskas A.E. Analysing the chemical composition of man-made materials resultant from the production of primary aluminium in order to find cost-effective recycling techniques. *Tsvetnye Metally*. 2019. No. 12. P. 22–29 (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.12.03>.
 22. Mann V., Pingin V., Zherdev A., Bogdanov Y., Pavlov S., Somov V. SPL Recycling and Re-processing. *Light Metals*. 2017. P. 571–578. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51541-0_71.

23. *Patrin R.K., Bazhin V.Yu.* Spent linings from aluminum cells as a raw material for the metallurgical, chemical, and construction industries. *Metallurgist*. 2014. Vol. 58. Iss. 7–8. P. 625–629. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9967-2>.
24. *Kruger P.V.* Use of Spent Pot Lining (SPL) in Ferro silico manganese Smelting. *Light Metals*. 2011. P. 275–280. <https://doi.org/10.1002/9781118061992.ch49>.
25. *Petrovskiy A.A., Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Korepina N.A.* Use of leaching cake from refractory lining of dismantled electrolyzers in cement production. In: *Proc. of the Intern. Symp. «Engineering and earth sciences: Applied and fundamental research» dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. 2019. Vol. 1. P. 465–470. <https://doi.org/10.2991/isees-19.2019.91>.
26. *Flores I.V., Fraiz F., Lopes Junior R. A., Bagatini M.C.* Evaluation of Spent Pot Lining (SPL) as an alternative carbonaceous material in ironmaking processes. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. Vol. 8. Iss. 1. P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.11.004>.
27. *Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Korepina N.A., Belskii S.S.* On the possibility of carbonaceous dust waste use of prebaked anode production in silicon metallurgy. In: *IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering*. 2018. Vol. 411. P. 012052. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/411/1/012052>.
28. *Зенкин Е.Ю., Гавриленко А.А., Немчинова Н.В.* О переработке отходов производства первичного алюминия ОАО «РУСАЛ Братск». *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2017. Т. 21. No. 3. С. 123–132. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-3-123-132>.
Zenkin E.Yu., Gavrilenko A.A., Nemchinova N.V. About recycling of primary aluminum production of JSC RUSAL BRATSK. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2017. Vol. 21. No. 3. P. 123–132 (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-3-123-132>.
29. *Тимкина Е.В., Баранов А.Н., Петровская В.Н., Ершов В.А.* Термодинамика процесса выщелачивания фтора из отходов алюминиевого производства. *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2016. Т. 20. No. 12. С. 182–192. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2016-12-182-192>.
Timkina E.V., Baranov A.N., Petrovskaya V.N., Ershov V.A. Thermodynamics of fluorine leaching from aluminum production waste. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2016. Vol. 20. No. 12. P. 182–192 (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2016-12-182-192>.
30. *Гуляев А.В., Гавриленко Л.В., Баранов А.Н., Ношко С.И.* Утилизация твердых углеродсодержащих отходов на алюминиевом заводе, оснащённом электролизерами с самообжигающимися анодами с верхним токоподводом. *Экология и пром-сть России*. 2017. Т. 21. No. 5. С. 8–10. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-5-8-10>.
Gulyaev A.V., Gavrilenko L.V., Baranov A.N., Nozhko S.I. Recovery of solid carbonaceous wastes at an aluminium plant equipped with electrolyte tanks with self-baking anode with an upper current lead. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii (Ecology and Industry of Russia)*. 2017. Vol. 21. No. 5. P. 8–10 (In Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-5-8-10>.
31. *Nemchinova N.V., Yakushevich P.A., Yakovleva A.A., Gavrilenko L.V.* Experiment for use of Bratsk aluminium plant technogenic waste as a reducing agent during cast iron smelting. *Metallurgist*. 2018. Vol. 62. Iss. 1–2. P. 150–155. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0637-7>.
32. *Nemchinova N.V., Mineev G.G., Tyutrin A.A., Yakovleva A.A.* Utilization of dust from silicon production. *Steel Transl.* 2017. Vol. 47. Iss. 12. P. 763–767. <https://doi.org/10.3103/S0967091217120087>.
33. *Немчинова Н.В., Леонова М.С., Тютрин А.А.* Экспериментальные работы по плавке окомкованной шихты в производстве кремния. *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2017. Т. 21. No. 1. С. 209–217. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-1-209-217>.
Nemchinova N.V., Leonova M.S., Tyutrin A.A. Experimental works on pelletized charge smelting in silicon production. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2017. Vol. 21. No. 1. P. 209–217 (In Russ.) <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2017-1-209-217>.
34. *Петлин И.В., Малютин Л.Н.* Технология комплексной переработки фторсодержащих отходов алюминиевой промышленности с целью получения фторида водорода. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2014. Т. 7. No. 2. С. 24–31.
Petlin I. V., Maljutin L.N. Hydrogen fluoride producing technology from aluminum industry fluorine-containing waste products. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya (Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology)*. 2014. Vol. 7. No. 2. P. 24–31 (In Russ.).
35. *Бараускас А.Э., Немчинова Н.В.* Гидрометаллургическая переработка мелкодисперсного фторуглеродсодержащего техногенного сырья производства первичного алюминия. *Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та*. 2020. Т. 24. No. 6. С. 1311–1323. <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-6-1311-1323>.

- Barauskas A.E., Nemchinova N.V.* Hydrometallurgical processing of technogenic finely dispersed fluorocarbon-containing raw materials of primary aluminum production. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Proceedings of Irkutsk State Technical University)*. 2020. Vol. 24. No. 6. P. 1311–1323 (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2020-6-1311-1323>.
36. *Немчинова Н.В., Сомов В.В., Тютрин А.А.* Определение оптимальных параметров выщелачивания фтора из угольной части отработанной футеровки демонтированных электролизеров производства алюминия. *Записки Горн. инст-та*. 2019. Vol. 239. С. 544–549. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.5.544>.
- Nemchinova N.V., Tyutrin A.A., Somov V.V.* Determination of optimal fluorine leaching parameters from the coal part of the waste lining of dismantled electrolytic cells for aluminum production. *Zapiski Gornogo Instituta (J. Mining Inst.)*. 2019. Vol. 239. P. 544–549 (In Russ.). <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.5.544>.
37. *Комарова Н.В., Каменцев Я.С.* Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб.: ООО «Веда», 2006.
- Komarova N.V., Kamentsev Ya.S.* A practical guide to the use of the «Kapel» capillary electrophoresis systems. St. Petersburg: Veda, 2006 (In Russ.).
38. *Боровиков В.В.* Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA. М.: Горячая линия-Телеком, 2013.
- Borovikov V.V.* A popular introduction to modern data analysis in the STATISTICA system. Moscow: Goryachaya liniya-Telekom, 2013 (In Russ.).
39. *Ветошкин А.Г.* Процессы и аппараты газоочистки: Учеб. пос. Пенза: Изд-во ПГУ, 2006.
- Vetoshkin A.G.* Processes and devices for gas cleaning. Penza: PSU, 2006 (In Russ.).

АВТОКЛАВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В СОЛЯНОКИСЛЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

© 2021 г. Н.В. Белоусова¹, О.В. Белоусов^{1,2}, Р.В. Борисов^{1,2}, А.А. Акименко²

¹ Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск, Россия

² Институт химии и химической технологии (ИХХТ) СО РАН Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр» (ФИЦ КНЦ) СО РАН, г. Красноярск, Россия

Статья поступила в редакцию 05.07.21 г., доработана 13.08.21 г., подписана в печать 17.08.21 г.

Аннотация: Представлены результаты исследования особенностей процессов растворения металлических платины, родия и иридия в растворах соляной кислоты в гидротермальных автоклавных условиях. В качестве окислителя использован пероксид водорода. Твердые и жидкие фазы приводили в контакт после достижения заданной температуры, что является критически важным при изучении кинетики растворения родиевой черни и платиновой пластинки ввиду высоких скоростей этих процессов. Концентрации металлов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Формы нахождения хлорокомплексов родия, иридия и платины в растворах устанавливали спектрофотометрически. В результате экспериментов определены режимы количественного растворения платиновой пластинки и родия (в виде аффинированного порошка и пластинки) и показано, что при $t = 210$ °С в среде 6М соляной кислоты с добавкой 5 об.% пероксида водорода иридий, взятый в виде аффинированного порошка, переходит в раствор на 50 % в течение более 50 ч, тогда как платиновая пластинка растворяется полностью при $t = 130$ °С примерно за 120 мин. Согласно анализу кинетических данных с использованием модели сжимающегося ядра, родиевая чернь и аффинированные порошки родия и иридия растворяются в автоклавных условиях в кинетическом режиме. Полученные результаты могут применяться как в аналитической химии для количественного определения инертных платиновых металлов, так и в аффинажном производстве для усовершенствования технологии переработки сырья, содержащего металлы платиновой группы (МПГ), и оптимизации подходов к синтезу чистых хлорокомплексных соединений МПГ.

Ключевые слова: платиновые металлы, автоклавы, гидротермальные условия, растворение, солянокислые среды.

Белоусова Н.В. — докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов СФУ (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79). E-mail: netmamba@mail.ru.

Белоусов О.В. — докт. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории гидromеталлургических процессов ИХХТ СО РАН (660036, г. Красноярск, Академгородок, 50/24), проф. кафедры металлургии цветных металлов СФУ. E-mail: ov_bel@icct.ru.

Борисов Р.В. — канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории гидromеталлургических процессов ИХХТ СО РАН, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых СФУ. E-mail: roma_boris@list.ru.

Акименко А.А. — аспирант лаборатории гидromеталлургических процессов ИХХТ СО РАН. E-mail: akim_aa@mail.ru.

Для цитирования: Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Акименко А.А. Автоклавное растворение платиновых металлов в солянокислых окислительных средах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 5. С. 50–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-50-57.

Autoclave dissolution of platinum metals in hydrochloric acid oxidizing media

N.V. Belousova¹, O.V. Belousov^{1,2}, R.V. Borisov^{1,2}, A.A. Akimenko²

¹ Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

² Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» of the SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

Received 05.07.2021, revised 13.08.2021, accepted for publication 17.08.2021

Abstract: The paper provides the results obtained in the study of the features of metallic platinum, rhodium and iridium dissolution in hydrochloric acid solutions under hydrothermal autoclave conditions. Hydrogen peroxide was used as an oxidizing agent. Solid and liquid

phases were brought into contact after reaching a predetermined temperature, which is critically important in the study of rhodium black and platinum plate dissolution kinetics due to the high rates of these processes. The concentrations of metals in solutions were determined by atomic absorption spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry. The forms of rhodium, iridium, and platinum chlorocomplexes in solutions were determined using the spectrophotometric method. As a result of the experiments, the conditions of platinum plate and rhodium quantitative dissolution (in the form of affined powder and a plate) were determined and it was shown that at 210 °C in 6M hydrochloric acid as a medium with the addition of 5 vol.% hydrogen peroxide, iridium taken in the form of affined powder went into the solution by 50 % within more than 50 h, while the platinum plate dissolved completely at 130 °C in about 120 min. Kinetic data analysis using the shrinking core model showed that rhodium black and affined rhodium and iridium powders dissolve under autoclave conditions in a kinetic mode. The results obtained can be used both in analytical chemistry for the quantitative determination of inert platinum metals and in refining production to improve the technology for processing raw materials containing platinum group metals (PGMs) and to optimize approaches to the synthesis of pure chlorocomplex compounds of PGMs.

Keywords: platinum metals, autoclaves, hydrothermal conditions, dissolution, hydrochloric acid media.

Belousova N.V. – Dr. Sci. (Chem.), prof., head of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of the Siberian Federal University (SibFU) (660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodnyi pr., 79). E-mail: netmamba@mail.ru.

Belousov O.V. – Dr. Sci. (Chem.), leading researcher of Laboratory of hydrometallurgical processes of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ICCT SB RAS) (660036, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/24) of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center» of the SB RAS, prof. of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of SibFU. E-mail: ov_bel@icct.ru.

Borisov R.V. – Cand. Sci. (Chem.), researcher of the Laboratory of hydrometallurgical processes of the ICCT SB RAS, associate prof. of the Department of mineral processing of SibFU. E-mail: roma_boris@list.ru.

Akimenko A.A. – postgraduate student of the Laboratory of hydrometallurgical processes of the ICCT SB RAS. E-mail: akim_aa@mail.ru.

For citation: Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V., Akimenko A.A. Autoclave dissolution of platinum metals in hydrochloric acid oxidizing media. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 5. P. 50–57 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-50-57.

Введение

Будучи источником валютного резерва страны, металлы платиновой группы (МПП) помимо этого находят еще широкое практическое применение в различных высокотехнологичных областях и позволяют решать целый ряд экономических и экологических задач. Вследствие термодинамической стабильности платиновые металлы при обычных условиях устойчивы к воздействию многих реагентов, в частности различных минеральных кислот и щелочей [1]. Другой характерной особенностью МПП и их соединений является кинетическая заторможенность многих процессов с их участием.

Истощение запасов и устойчивый рост потребления благородных металлов требуют решения задач их эффективного извлечения из руд и концентратов [2–7], в том числе химически упорных, а также из вторичного сырья, основой которого выступают, главным образом, отработанные катализаторы и электронный лом [8–13]. Для этого используют пиро- и гидрометаллургические способы переработки, причем совершенствованию последних с каждым годом уделяется все больше внимания в связи с их высокой селективностью и меньшей нагрузкой на окружающую среду. Современные гидрометаллургические технологии пе-

реработки благородных металлов представлены в обзорных работах [2, 14, 15]. В контексте данной статьи особый интерес вызывает метод высокотемпературного автоклавного окисления (Platsol-процесс), который предназначен для извлечения золота и МПП из флотоконцентратов. Особенность данной технологии — использование хлорид-ионов в сернокислой среде при температурах ≤ 220 °C.

Для приготовления особо чистых растворов платиновых металлов применяют электролитические методы их растворения под действием постоянного или переменного тока в растворах минеральных кислот [16, 17]. Наиболее эффективно перевод металлов платиновой группы в раствор можно проводить при повышенных температурах и давлениях, что позволяет снять кинетические затруднения [6, 7]. Для этого используют автоклавы, применение которых не приводит к потерям и загрязнению примесями ценных металлов, позволяет интенсифицировать процессы растворения и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду [18–21]. Использование автоклавных процессов актуально не только для чистых металлов, но и для руд, содержащих благородные металлы, что активно применяется во многих компаниях [21–24].

Однако, несмотря на стремительное развитие автоклавных технологий, работы по исследованию растворения чистых металлов в автоклавных условиях немногочисленны. В то же время понимание механизма и основных факторов, влияющих на процесс растворения металлов, позволит разработать и оптимизировать существующие схемы переработки платиносодержащего сырья.

Несомненна большая роль автоклавных технологий в пробоподготовке упорного сырья для последующего аналитического определения МПГ. Эффективность переработки металлосодержащего сырья, выбор схемы извлечения ценных компонентов, выявление причин изменения эксплуатационных свойств используемых материалов во многом определяются уровнем аналитического сопровождения работ. Современные высокочувствительные физико-химические методы анализа позволяют определять в широком интервале концентраций ценные компоненты в объектах металлургического производства. Применение этих методов требует разработки экспрессных методов разложения анализируемых материалов с получением устойчивых растворов с низким солевым фоном. В работах [21, 25, 26] показано, что разложение проб, содержащих металлические родий и иридий, наиболее эффективно проводить в закрытых системах при температурах около 200 °С в растворах соляной кислоты с добавками окислителей — азотной кислоты, диоксида марганца или хлората калия.

Таким образом, определение оптимальных условий количественного растворения инертных платиновых металлов в гидротермальных условиях (температура, окислитель, продолжительность процесса) представляет практический интерес для разработки аналитических методов их определения и совершенствования процессов выщелачивания из упорных руд, концентратов и вторичного сырья.

Цель настоящего исследования заключалась в установлении параметров растворения металлосодержащих платины, родия и иридия в растворах хлороводородной кислоты с добавками пероксида водорода в закрытых системах при повышенных температурах.

Методика исследований

В данной работе использовали: воду дистиллированную (ГОСТ Р 58144-2018); HCl — «ОСЧ 20-4» (ГОСТ 14261-77); H₂O₂ (ГОСТ 177-88); родиевую

чернь, синтезированную по методике [27]; аффинированный родий (ГОСТ 12342-2015); аффинированный иридий (ГОСТ 12338-2020); пластину родиевую толщиной 0,15 мм (доля родия не менее 99,9 мас.%); пластину платины (ГСО 11082-2018—11085-2018) толщиной 0,10 мм (доля платины не менее 99,9 мас.%).

Электронно-микроскопический анализ, подтвердивший наличие чистых аффинированных порошков родия и иридия (рис. 1), проводили на сканирующем электронном микроскопе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа «Quantax 70» (Bruker, Германия).

Удельную поверхность родиевой черни определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, USA) при температуре 77 К.

Методом газовой адсорбции установлено, что удельная поверхность черни родия составила 5 м²/г, а размеры частиц, согласно данным электронной микроскопии, — около 0,1 мкм. Усредненный размер частиц аффинированного порошка родия, который был использован в настоящей работе, составляет 100 мкм, что соответствует удельной поверхности 0,005 м²/г. Рассчитанная удельная площадь родиевой пластинки — 0,001 м²/г.

Усредненный размер частиц аффинированного порошка иридия составляет 80 мкм, что приблизительно соответствует удельной поверхности 0,003 м²/г.

Эксперименты по растворению металлов осуществляли в кварцевых автоклавах объемом от 20 до 30 см³, конструкция которых описана в работах [26, 27]. В кварцевый автоклав помещали металл (в виде порошка или пластинки) в количестве 100 мг, заливали 10 мл соляной кислоты, вводили 0,5 мл пероксида водорода. Кварцевый реактор закрывали фторопластовой крышкой, фиксировали в титановом кожухе [27]. Автоклав нагревали в термостате до заданной температуры при постоянном перемешивании в вертикальной плоскости. В ходе растворения наблюдали изменение окраски раствора. По истечении заданного времени автоклав доставали и охлаждали. Осадок отделяли от раствора, многократно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион, высушивали до постоянной массы и взвешивали. Концентрации металлов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии — «AAnalyst-400» (PerkinElmer, США) и масс-спектрометрии с ин-

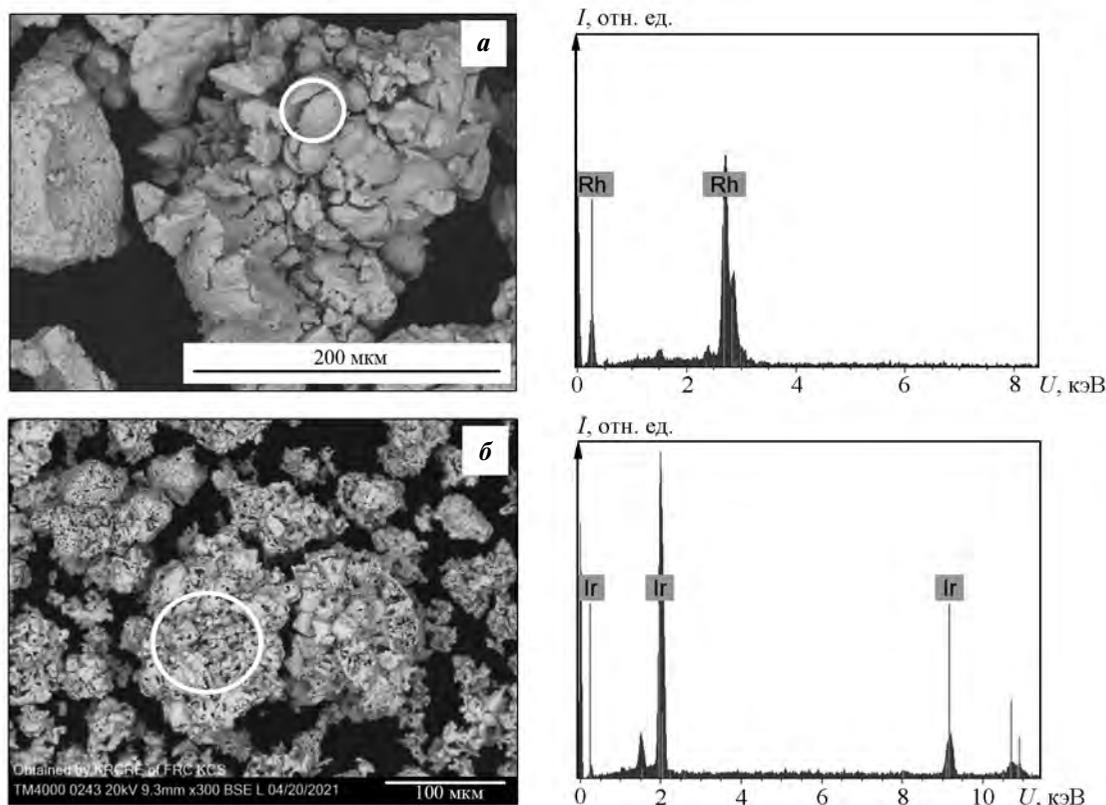


Рис. 1. СЭМ-изображение исходных аффинированных порошков и энергодисперсионный спектр по отображаемой области

a – родий; *б* – иридий

Fig. 1. SEM image of initial affined powders and energy-dispersive spectrum on the area displayed

a – rhodium; *b* – iridium

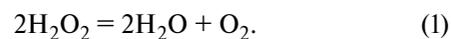
дуктивно связанной плазмой — ICP-MS 7500a (Agilent, США).

Формы нахождения хлорокомплексов родия, иридия и платины в растворах определяли спектрофотометрически. Съёмку электронных спектров поглощения проводили на спектрофотометре «AvaSpec 2048L» (Avantes, Нидерланды) в диапазоне длин волн 190—700 нм.

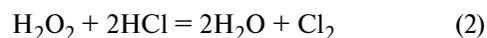
Конструкция автоклавов позволяет проводить эксперименты с разделением фаз, когда твердая фаза помещается в стаканчик, закрепленный в верхней части автоклава, а в кварцевый реактор заливаются жидкие реагенты. В данном случае смешение фаз осуществляли путем включения перемешивания после прогрева системы до требуемой температуры. При изучении кинетики растворения родиевой черни и платиновой пластинки такое условие приведения в контакт реагирующих компонентов является обязательным ввиду высокой скорости этих процессов.

Результаты исследования и их обсуждение

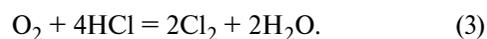
Наиболее приемлемыми окислителями для растворения платиновых металлов являются кислород и хлор. Их ввод в автоклав можно осуществлять непосредственно в газообразном состоянии, если это предусмотрено конструкцией ректора. Другой способ ввода — выделение газообразного продукта в результате химической реакции, например разложения пероксида водорода:



Образование хлора идет в результате протекания процесса

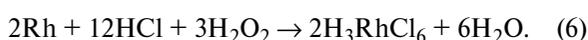


и при непосредственном вводе газообразного кислорода в систему:



При температурах до 150 °С, согласно термодинамическим расчетам, равновесие реакции (3) смещено в сторону исходных веществ, а свыше 150 °С — в сторону газообразного хлора.

Процессы окисления металлических платины, родия, иридия в растворах соляной кислоты в присутствии окислителя термодинамически разрешены. В случае использования пероксида водорода соответствующие реакции можно представить следующими уравнениями:



Электронные спектры поглощения растворов, полученных после растворения платины, иридия и родия, отвечают, соответственно, следующим комплексным формам: $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$.

В таблице приведены результаты расчетов изменения энергии Гиббса для реакции (4), которые подтверждают высокую термодинамическую вероятность протекания этого процесса. Для реакций (5) и (6) расчеты проведены не были в связи с отсутствием достоверных данных по энтропиям и теплоемкостям гексахлоро родиата (III) водорода и гексахлороиридата (IV) водорода, однако, с учетом значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих пар [1], следует полагать, что изменения энергии Гиббса при растворении родия или иридия имеют тот же порядок величины. Для родия, как менее благородного металла, значения ΔG^0 должны быть более отрицательными.

В то же время, как показывает практика, поведение платиновых металлов в растворах характеризуется серьезными кинетическими затруднениями.

Термодинамические характеристики реакции (4)

Thermodynamic data of reaction (4)

T, K	ΔH^0 , кДж	ΔS^0 , Дж/(моль·К)	ΔG^0 , кДж
300	-374,5	86,4	-400,4
330	-389,8	37,8	-402,3
360	-405,1	-6,6	-402,8
390	-421,6	-50,6	-401,9
420	-440,3	-96,6	-400,0

ями, причем химическая стойкость по отношению к кислотам и окислителям увеличивается в последовательности Pt — Rh — Ir. При этом реакционная способность конкретного металла определяется его степенью дисперсности: у черной она наибольшая, далее идут порошки и губка, а наименее активны компактные материалы.

Как отмечено выше, в данной работе в виде черни был взят только родий, но в области умеренных температур даже он практически не растворяется. При $t = 190$ °С количественное растворение родиевой черни достигается за $\tau = 60$ мин (рис. 2, а).

При этой температуре родиевая пластинка инертна, и за 240 мин в раствор переходит менее 1 % родия. Увеличение температуры до 200 °С позволяет растворить до 6 % родия за 600 мин, а при $t = 210$ °С достигается практически полный пере-

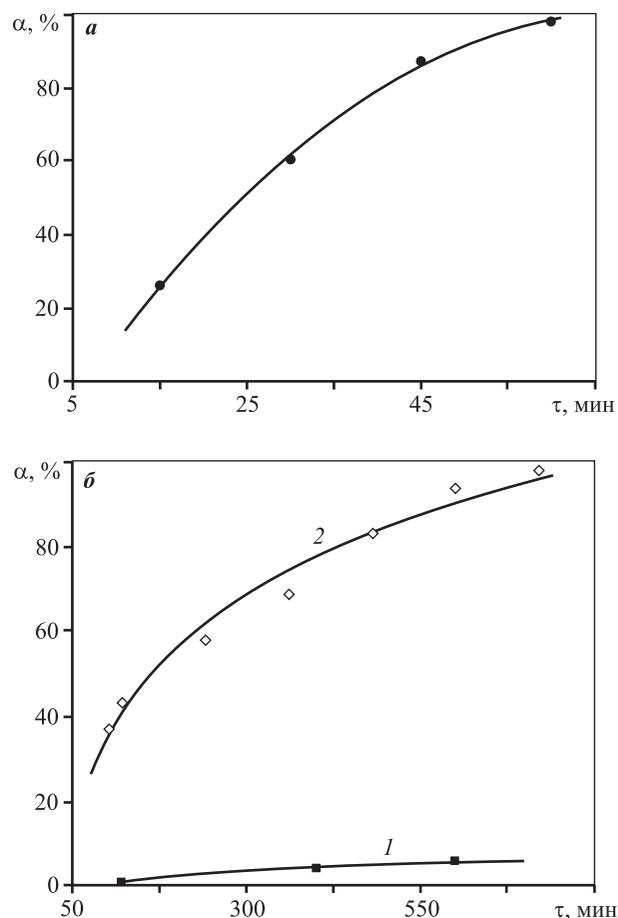


Рис. 2. Зависимость степени растворения родия в среде 6М HCl + 5 об.% H₂O₂ от времени процесса а — чернь, $t = 190$ °С; б — пластинка, $t = 200$ °С (1) и 210 °С (2)

Fig. 2. Dependence of the degree of rhodium dissolution in the 6M HCl + 5 vol.% H₂O₂ medium on process time а — black, $t = 190$ °С; б — plate, $t = 200$ °С (1) and 210 °С (2)

ход его в раствор (рис. 2, б). Отметим, что аффинированный родий растворяется количественно при $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$ примерно за 240 мин.

Платина — наименее инертный из изучаемых в работе металлов, однако в открытой системе для достижения количественного растворения пластинки в смеси соляной и азотной кислот необходимы температурное воздействие и достаточно продолжительное время. В автоклаве платиновая пластинка достаточно быстро растворяется даже при $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3): в растворе 6М соляной кислоты с добавкой пероксида водорода (уравнение (4)) за $\tau = 240$ мин в раствор перешло ~86 % платины. При увеличении температуры до $130\text{ }^\circ\text{C}$ для количественного растворения достаточно около 120 мин.

В работе [26] показано, что иридий даже в виде черни с поверхностью $1\text{ м}^2/\text{г}$ является достаточно инертным материалом при $t < 195\text{ }^\circ\text{C}$, а аффинированный иридий нерастворим в данных условиях. В связи с этим изучение процессов растворения аффинированного иридия, как и родия, проводили при более высоких температурах. На рис. 4 приведены кинетические зависимости перехода аффинированного иридия в раствор. Для его заметного растворения требуется значительный подъем температуры (до $210\text{ }^\circ\text{C}$) и продолжительное время вскрытия (>50 ч).

Для анализа кинетических данных по растворению (выщелачиванию) часто используют модель

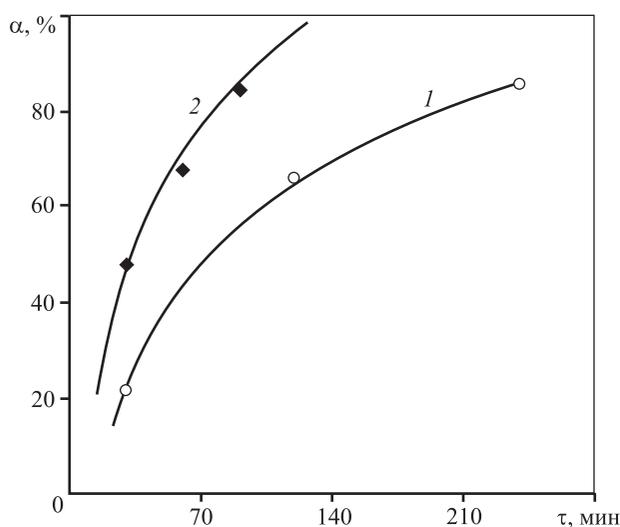


Рис. 3. Зависимость степени растворения платиновой пластинки в среде 6М HCl + 5 об.% H₂O₂ от времени при $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ (1) и $130\text{ }^\circ\text{C}$ (2)

Fig. 3. Dependence of the degree of platinum plate dissolution in the 6M HCl + 5 vol.% H₂O₂ medium on time at $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ (1) and $130\text{ }^\circ\text{C}$ (2)

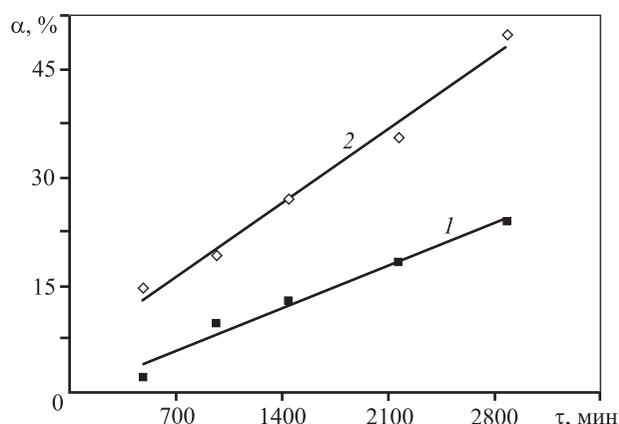


Рис. 4. Зависимость степени растворения аффинированного иридия в среде 6М HCl + 5 об.% H₂O₂ от времени при $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (1) и $210\text{ }^\circ\text{C}$ (2)

Fig. 4. Dependence of the degree of refined iridium dissolution in the 6M HCl + 5 vol.% H₂O₂ medium on time at $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (1) and $210\text{ }^\circ\text{C}$ (2)

сжимающегося ядра [28—31], согласно которой процессы с участием частиц сферической формы, протекающие в кинетическом режиме, описываются уравнением

$$k_c\tau = 1 - (1 - x)^{1/3}, \quad (7)$$

в смешанном режиме —

$$k_m\tau = 1/3 \ln(1 - x) + (1 - x)^{-1/3} - 1, \quad (8)$$

а в случае затруднения диффузии через слой твердых продуктов

$$k_d\tau = 1 - 2/3x - (1 - x)^{2/3}. \quad (9)$$

Если лимитирующей стадией является пленочная диффузия, то для мелких и крупных частиц используются, соответственно, уравнения (10) и (11) [29]:

$$k_{fs}\tau = 1 - (1 - x)^{2/3}, \quad (10)$$

$$k_{fl}\tau = 1 - (1 - x)^{1/2}. \quad (11)$$

В уравнениях (7)—(11) k_c , k_m , k_d , k_{fs} , k_{fl} — соответствующие константы скоростей; x — степень превращения (растворения) металла.

Поскольку в нашем случае нерастворимые продукты в поверхностных слоях не образовывались, уравнение (9) в расчет не принимали.

Обработка полученных данных показала, что кинетика растворения родиевой черни и аффини-

рованных порошков родия и иридия лучше всего описывается уравнением (7), что свидетельствует о кинетическом режиме протекания процессов. Критерием соответствия уравнения экспериментальным данным служило значение коэффициента корреляции (R^2) прямой, построенной в линейных координатах. В случае аффинированного порошка иридия при обеих температурах (200 и 210 °С) значение R^2 для функциональных зависимостей $1 - (1 - x)^{1/3} = f(t)$ составило 0,99; для черни и аффинированного порошка родия коэффициент корреляции оказался в диапазоне 0,96—0,98. Что касается остальных режимов, анализ уравнений (8), (10), (11) показал, что R^2 лежит в интервале от 0,53 до 0,90.

Заключение

В данной работе были определены параметры растворения компактных платины и родия. Платиновая пластинка количественно растворяется в 6М соляной кислоте с добавкой 5 об.% пероксида водорода при $t = 130$ °С и $\tau = 2$ ч. Для растворения родиевой пластинки не менее чем на 98 % в такой же реакционной среде необходимы температура 210 °С и время 12 ч.

Иридий, взятый в виде аффинированного порошка, в среде 6М соляной кислоты с добавкой 5 об.% пероксида водорода при $t = 210$ °С переходит в раствор на 50 % в течение более 50 ч.

Установлено, что родиевая чернь и аффинированные порошки родия и иридия растворяются в автоклавных условиях в кинетическом режиме.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Acknowledgments: *The research was conducted under the government task of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the RAS (Project 0287-2021-0014) using the Krasnoyarsk regional common use center equipment of the Federal Research Center «Krasnoyarsk Research Center» of the Siberian Branch of the RAS.*

Литература/References

1. *Buslaeva T.M., Simanova S.A.* Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий. *Коорд. химия.* 1999. Т. 25. No. 3. С. 165—176.
2. *Mpinga C.N., Eksteen J.J., Aldrich C., Dyer L.* Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review. *Miner. Eng.* 2015. No. 78. P. 93—113. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.015>.
3. *Sahu P., Jena M.S., Mandre N.R., Venugopal R.* Platinum group elements mineralogy, beneficiation, and extraction practices — An overview. *Miner. Process. Extract. Metall. Rev.* 2020. P. 1—14. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795848>.
4. *Gökelma M., Birich A., Stopic S., Friedrich B.* A review on alternative gold recovery re-agents to cyanide. *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. No. 8. P. 8—17. <https://doi.org/10.4236/msce.2016.48002>.
5. *Yu L., Li S., Liu Q., Deng J., Luo B., Liang Yu., Zhao L., Lai H.* Gold recovery from refractory gold concentrates by pressure oxidation pre-treatment and thio-sulfate leaching. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2019. Vol. 55. No. 2. P. 537—551. <https://doi.org/10.5277/ppmp18166>.
6. *Zaytsev P.V., Fomenko I.V., Chugaev L.V., Shneerson Ya.M.* Pressure oxidation of double refractory raw materials in the presence of limestone. *Tsvetnye Metally.* 2015. No. 8. P. 41—49. <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.08.05>.
7. *Simmon G.L., Baughman D.R., Gathje J.C., Oberg K.C.* Pressure oxidation problems and solutions: treating carbonaceous gold ores containing trace amounts of chlorine (halogens). *Min. Eng.* 1998. Vol. 50. No. 1. P. 69—73.
8. *Ding Y., Zhang S., Liu B., Zheng H., Chang C. C., Ekberg C.* Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conserv., Recycl.* 2019. Vol. 141. P. 284—298. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>.
9. *Islam A., Ahmed T., Awual M.R., Rahman A., Sultana M., Abd Aziz A., Hasan M.* Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste—A review. *J. Clean. Product.* 2020. Vol. 244. Art. 118815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118815>.
10. *Salman K., Yen-Peng T.* Recycling pathways for platinum group metals from spent automotive catalyst: A review on conventional approaches and bio-processes. *Resources, Conserv., Recycl.* 2021. Vol. 170. Art. 105558. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105558>.
11. *Padamata S.K., Yasinskiy A.S., Polyakov P.V., Pavlov E.A., Varyukhin, D.Y.* Recovery of noble metals from spent catalysts: A review. *Metall. Mater. Trans. B.* 2020. Vol. 51. No. 5. P. 2413—2435. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01913-w>.

12. Oraby E.A., Li H., Eksteen J.J. An alkaline glycine-based leach process of base and precious metals from powdered waste printed circuit boards. *Waste Biomass Valoriz.* 2020. Vol. 11. No. 8. P. 3897—3909. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00780-0>.
13. Batnasan A., Haga K., Shibayama A. Recovery of precious and base metals from waste printed circuit boards using a sequential leaching procedure. *JOM.* 2018. Vol. 70. No. 2. P. 124—128. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2694-y>.
14. Miller J.D., Wan R.Y., Díaz X. Preg-robbing gold ores. In: *Gold ore processing*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2016. P. 885—907. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63658-4.00049-9>.
15. Liu G., Wu Y., Tang A., Li B. Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: A review. *Hydrometallurgy.* 2020. Vol. 197. Art. 105460. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105460>.
16. Upadhyay A., Lee J.-C., Kim E., Kim M.S., Kim B.S., Kumar V. Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalyst using electro-generated chlorine in HCl solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013. Vol. 88. P. 1991—1999. <https://doi.org/10.1002/jctb.4057>.
17. Lobko S.V., Kuzas E.A., Naboychenko S.S., Voinov V.N. Electrochlorination of secondary raw materials containing precious metals using a volumetric current supply. *Tsvetnye Metally.* 2017. No. 3. P. 45—49. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.03.07>.
18. Belousov O.V., Belousova N.V., Borisov R.V., Ryumin A.I. Extraction of trace elements from platinum group metal concentrates in hydrothermal conditions. *Tsvetnye Metally.* 2021. No. 6. P. 23—30. <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.06.03>.
19. Belousov O.V., Ryumin A.I., Belousova N.V., Borisov R.V., Grizan N.V., Lobanova O.N. Leaching of impurities from poor intermediate products of refining production in autoclave conditions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. Vol. 93. No. 7. P. 1054—1058. <https://doi.org/10.1134/S1070427220070162>.
20. Xingxiang F., Yunan Y., Lin T., Yongjia L., Sen Y., Songyuan Z., Zhihong Y., Ni Y., Fabin Z. Kinetics research on rhenium of the waste platinum-rhenium catalyst under pressure oxygen leaching. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 439. No. 2. Art. 022009. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/439/2/022009>.
21. Hodgson A.P.J., Jarvis K.E., Grimes R.W., Marsden O.J. Development of an iridium dissolution method for the evaluation of potential radiological device materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. Vol. 307. No. 3. P. 2181—2186. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4381-1>.
22. Mohanty U.S., Kalliomäki T., Seisko S., Peng C., Rintala L., Halli P., Aroma J., Taskinen P., Lundström M. Dissolution of copper and nickel from nickel-rich anode slimes under oxidized pressure leaching. *Miner. Process. Extract. Metall.* 2019. P. 1—10. <https://doi.org/10.1080/25726641.2019.1670008>.
23. Yang Y., Gao W., Xu B., Li Q., Jiang T. Study on oxygen pressure thiosulfate leaching of gold without the catalysis of copper and ammonia. *Hydrometallurgy.* 2019. Vol. 187. P. 71—80. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.006>.
24. Ubaldini S. Leaching kinetics of valuable metals. *Metals.* 2021. Vol. 11. No. 1. P. 173. <https://doi.org/10.3390/met11010173>.
25. Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V., Grizan N.V. Specific features of dissolution of metallic rhodium in acid oxidative media under hydrothermal conditions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. Vol. 92. No. 8. P. 1102—1106. <https://doi.org/10.1134/S107042721908007X>.
26. Borisov R.V., Belousov O.V., Dorokhova L.I., Zhizhaev A.M. Features of fine iridium powders dissolution in acidic media. *J. Sib. Federal Univ. Chemistry.* 2017. Vol. 3. No. 10. P. 325—332. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0029>.
27. Боруцов П.В., Белоусов О.В., Иртыго Л.А. Термостимулированные превращения высокодисперсных порошков металлов платиновой группы в атмосфере аргона. *Журн. физ. химии.* 2014. Т. 88. No. 10. С. 1542—1548.
Borisov R.V., Belousov O.V., Irtygo L.A. Thermostimulated transformations of highly disperse powders of platinum group metals in an argon atmosphere. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. Vol. 88. No. 10. P. 1732—1738. <https://doi.org/10.1134/S0036024414100069>.
28. *Levenspiel O.* Chemical reaction engineering. 2nd ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 1972.
29. Hidalgo T., Kuharb L., Beinlich A., Putnisa A. Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferric-chloride and methanesulfonic-acid solutions. *Hydrometallurgy.* 2019. Vol. 188. P. 140—156. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.009>.
30. Li M., Wei Ch., Qiu Sh., Zhou X., Li C., Deng Zh. Kinetics of vanadium dissolution from black shale in pressure acid leaching. *Hydrometallurgy.* 2010. Vol. 104. P. 193—200. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.001>.
31. Ju Zh.-J., Wang Ch.-Y., Yin F. Dissolution kinetics of vanadium from black shale by activated sulfuric acid leaching in atmosphere pressure. *Int. J. Min. Process.* 2015. Vol. 138. P. 1—5. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.03.005>.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛИТЬЯ В КЕРАМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ МОДЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКТОВ

© 2021 г. **К.В.Никитин¹, Б.Н. Тукабайов¹, В.Н. Дьячков¹, В.И. Никитин¹,
В.Б. Деев^{2,3}, А.Ю. Баринов¹**

¹ Самарский государственный технический университет (СамГТУ), г. Самара, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

³ Wenzhou Jinghe Intelligent Manufacturing Science & Technology Co., Ltd., Wenzhou, China

Статья поступила в редакцию 05.06.21 г., подписана в печать 17.06.21 г.

Аннотация: Выполнено исследование свободной линейной усадки образцов из филаментов марок PLA, HIPS и ABS, используемых для 3D-печати по FDM-технологии, в диапазонах рабочих температур экструзии (Δt). Установлено, что при $\Delta t = 200\text{--}220$ °С филамент марки PLA характеризуется значениями усадки в интервале 0,2–0,6 %. Филаменты HIPS ($\Delta t = 220\text{--}240$ °С) и ABS ($\Delta t = 240\text{--}270$ °С) имеют усадку 0,3–0,8 %. Значения линейных усадок необходимо учитывать при проектировании математических моделей будущего литого изделия. Изучено влияние плотности печати (d_p – степени заполнения внутренней структуры) на величину зольного остатка A при выжигании образцов, полученных из исследованных филаментов. Показано, что с повышением d_p (5–15–30 %) возрастает значение A . Минимальные значения A (0,19–0,48 %) имеет филамент марки PLA. Сделан вывод о том, что для 3D-печати моделей отливок по FDM-технологии для литья в огнеупорные керамические формы (ОКФ) по совокупности показателей свободной линейной усадки и зольного остатка наиболее технологичен филамент марки PLA. Средствами 3D-печати были изготовлены модельные блоки из филамента марки PLA по FDM-технологии для получения отливок типа «Патрубок» литьем в ОКФ. По модельным блокам были сформированы ОКФ. В процессе выжигания модельных блоков из ОКФ установлено, что при линейном нагреве происходит растрескивание части ОКФ. Это обусловлено избыточным давлением расширяющегося филамента в процессе нагрева до температуры его размягчения, а также давлением газа, образующегося при последующем выжигании филамента. С увеличением скорости нагрева доля треснувших ОКФ возрастала. С целью предотвращения растрескивания разработан ступенчатый режим нагрева ОКФ, совмещенный с их прокалкой. При удалении модельных блоков по ступенчатому режиму растрескивания ОКФ не происходило. Из бронзы марки БрА9ЖЗЛ были получены опытные отливки типа «Патрубок». Качество отливок соответствовало требованиям конструкторской документации.

Ключевые слова: аддитивные технологии, филамент, FDM-технология, литье по разовым моделям, свободная линейная усадка, зольный остаток, огнеупорная керамическая форма.

Никитин К.В. – докт. техн. наук, проф., декан факультета машиностроения, металлургии и транспорта СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: kvn-6411@mail.ru.

Тукабайов Б.Н. – ассистент кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: tubot@mail.ru.

Дьячков В.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: dyachkow@list.ru.

Никитин В.И. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: tlp@samgtu.ru.

Деев В.Б. – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотр. лаборатории «Ультрамелкозернистые металлические материалы», проф. кафедры «Обработка металлов давлением» НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4); гл. эксперт Wenzhou Jinghe Intelligent Manufacturing Science & Technology Co., Ltd. (Ouhai Economic Development Zone, 38 Dongfang South Road, Wenzhou, 325006, Zhejiang, China). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Баринов А.Ю. – вед. инженер кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии» СамГТУ. E-mail: tlp@samgtu.ru.

Для цитирования: Никитин К.В., Тукабайов Б.Н., Дьячков В.Н., Никитин В.И., Деев В.Б., Баринов А.Ю. Совершенствование процесса литья в керамические формы за счет применения аддитивных технологий при изготовлении модельных комплектов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 5. С. 58–66.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-58-66.

Improving the process of casting into ceramic molds using additive technologies for cluster manufacturing

K.V. Nikitin¹, B.N. Tukabajov¹, V.N. D'yachkov¹, V.I. Nikitin¹, V.B. Deev^{2,3}, A.Yu. Barinov¹

¹ Samara State Technical University, Samara, Russia

² National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

³ Wenzhou Jinghe Intelligent Manufacturing Science & Technology Co., Ltd., Wenzhou, China

Received 05.06.2021, accepted for publication 17.06.2021

Abstract: The study covers the free linear shrinkage of samples from PLA, HIPS, and ABS filaments used for FDM 3D printing in the ranges of extrusion operating temperatures (Δt). It was found that the PLA filament features by shrinkage values in the range of 0.2–0.6 % at $\Delta t = 200+220$ °C. HIPS filaments ($\Delta t = 220+240$ °C) and ABS filaments ($\Delta t = 240+270$ °C) have a shrinkage of 0.3–0.8 %. Linear shrinkage values must be taken into account when designing mathematical models of the future cast product. The influence of the print density d_p (degree of internal structure filling) on the ash residue A when burning out samples obtained from the studied filaments was investigated. It was shown that the A value also increases with an increase in d_p (5–15–30 %). The PLA filament has minimum A values (0.19–0.48 %). It was concluded that the PLA filament features the highest processability in the FDM 3D printing of casting patterns for casting into refractory ceramic molds (RCM) in terms of the set of free linear shrinkage and ash residue indicators. Clusters were made by FDM 3D printing from the PLA filament to produce «Nozzle» castings by casting into RCMs. Clusters were used to form RCMs. When burning out the clusters from RCMs, it was found that some RCMs cracked under linear heating. This was due to excessive pressure exerted by the expanding filament when heated to its softening temperature, and pressure exerted by gas emitted during the subsequent filament burn-out. The proportion of cracked RCMs increased with an increase in the heating rate. A stepwise mode of RCM heating combined with RCM calcination was developed in order to prevent cracking. There was no RCM cracking when clusters were removed in the stepwise mode. Experimental «Nozzle» castings were obtained from BrA9ZH3L bronze. The casting quality met the design documentation requirements.

Keywords: additive technologies, filament, FDM technology, lost-wax casting, free linear shrinkage, ash residue, refractory ceramic mold.

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

Tukabajov B.N. – assistant, Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU. E-mail: tubot@mail.ru.

D'yachkov V.N. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof., Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU. E-mail: dyachkov@list.ru.

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

Deev V.B. – Dr. Sci. (Eng.), prof., chief researcher of the Laboratory «Ultrafine-grained metallic materials», prof. of the Department of metal forming of National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4); chief expert of Wenzhou Jinghe Intelligent Manufacturing Science & Technology Co., Ltd. (Ouhai Economic Development Zone, 38 Dongfang South Road, Wenzhou, 325006, Zhejiang, China). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Barinov A.Yu. – lead engineer, Department of foundry and high-efficiency technologies, SSTU. E-mail: tlp@samgtu.ru.

For citation: Nikitin K.V., Tukabajov B.N., D'yachkov V.N., Nikitin V.I., Deev V.B., Barinov A.Yu. Improving the process of casting into ceramic molds using additive technologies for cluster manufacturing. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 5. P. 58–66 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-58-66.

Введение

Для получения отливок с высокой размерной точностью в мировой практике широко применяется способ литья в огнеупорные керамические формы (ОКФ) [1, 2]. Согласно классическому определению, к нему относится получение отливок в многослойных, оболочковых, неразъемных разовых формах, которые изготавливают по разовым (выплавляемым, выжигаемым, растворяемым и т.д.) моделям [3–5].

Литье по выплавляемым (выжигаемым) моделям характеризуется многостадийностью тех-

нологического процесса. Наиболее сложным и трудоемким является этап изготовления моделей, модельной оснастки и комплектов. Качество литых изделий (шероховатость поверхности, геометрическая точность) во многом зависит от качества разовых моделей, которое, в свою очередь, определяется свойствами используемых модельных составов, сложностью конструкции моделей и технологиями их получения.

Наиболее эффективным инструментом для снижения себестоимости подготовки производ-

ства, сокращения сроков изготовления и повышения качества моделей является интеграция технологий аддитивного производства (АП) с традиционными литейными технологиями [6, 7]. Технологии АП за сравнительно короткое время стали самостоятельной цифровой индустрией и все активнее внедряются в различные отрасли промышленности [8–10].

В настоящее время известно достаточно много различных технологий аддитивного производства и материалов для их реализации [11]. Однако для изготовления моделей и модельной оснастки при получении литых изделий литьем по разовым моделям из всего многообразия АП можно выделить три вида технологий: стереолитография (SLA), селективное лазерное сплавление (SLS) и моделирование послойной наплавкой (FDM) [12]. SLS-технология реализуется за счет послойного спекания частиц порошковых материалов под воздействием лазерного источника излучения [11–14]. Изготовление изделий по SLA-технологии заключается в послойном отверждении фоточувствительной смолы под воздействием ультрафиолетового излучения [15]. Моделирование послойной наплавкой (FDM-технология) осуществляется за счет осаждения нити расплавленного материала на подложку с помощью подвижной головки [15, 16]. Геометрия получаемого изделия реализуется в соответствии с математической (цифровой) моделью, созданной с применением CAD/CAE систем [16–18].

К материалам, используемым в АП, и моделям, получаемым средствами АП, предъявляется ряд требований, схожих с традиционными технологиями для изготовления разовых моделей: низкие свободная линейная усадка при затвердевании, коэффициент теплового линейного расширения и процент зольности при удалении моделей из огнеупорных керамических форм. Параметры 3D-печати должны обеспечивать требуемый уровень шероховатости, предъявляемый к конечному литому изделию. Кроме того, должна обеспечиваться оптимальная технологическая прочность моделей, получаемых средствами АП, при минимальных расходе материала и времени 3D-печати [6, 17, 19–22].

В научных публикациях уделяется недостаточно внимания систематизированному подходу в исследованиях по влиянию вида технологий 3D-печати, материалов и параметров 3D-печати на качество моделей и литых изделий, получаемых литьем в огнеупорные керамические формы.

Целью работы являлись исследования¹ свойств полимерных материалов, используемых для реализации FDM-технологий, и влияния параметров 3D-печати на качество моделей и литых изделий, получаемых литьем в огнеупорные керамические формы.

Материалы и методика экспериментов

В работе использовали полимерные материалы, применяемые в FDM-технологиях аддитивного производства, на основе полилактида, акрилонитрил бутадиен стирола и ударопрочного полистирола (компания «FDPlast», г. Москва) в виде пруткового филамента. Свойства филаментов в состоянии поставки представлены в табл. 1

Свободную линейную усадку (α , %) при затвердевании филаментов после экструзии из сопла печатающей головки исследовали по следующей методике. На 3D-принтере «Designer XPro» (компания «PICASO 3D», г. Зеленоград) печатали образцы в форме правильного параллелепипеда с заполнением внутренней структуры 100 % (размеры математической модели 10×10×150 мм), варьируя температуру экструзии внутри рабочего диапазона (см. табл. 1). После окончания печати и выдержки в течение 1 ч образцы отделяли от рабочего стола принтера и производили измерение их фактической длины, используя электронный штангенциркуль модели «Qstexpress» (точность прибора 0,01 мм; компания «QSTEXPRESS-09», Китай).

Свободную линейную усадку образцов определяли по уравнению

$$\alpha = [(L_{\text{п}} - L)/L_{\text{п}}] \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $L_{\text{п}}$ = 150 мм — длина математической модели образца; L — фактическая длина образца, мм.

С целью определения зольного остатка (A , %) в условиях прямого выжигания моделей из огнеупорной керамической формы разработали тестовый образец (рис. 1), имеющий следующие конструктивные особенности: наличие поверхностей, охватываемых керамической оболочкой и охватывающих ее; наличие радиусов скруглений и острых углов на образце для оценки напряжений в керамической оболочке. Образцы получали

¹ Исследования выполнены в Центре литейных технологий СамГТУ.

Таблица 1. Свойства филаментов для FDM-технологии в состоянии поставки

Table 1. Properties of filaments for FDM technology in as-delivered state

Марка	Рабочий диапазон температуры экструзии, °С	Температура размягчения, °С	Линейная усадка при затвердевании, %	Прочность, МПа		Плотность, г/см ³
				на изгиб	на растяжение	
PLA (полилактид)	200–220	50	Отсутствует	94,2	34,8	1,23–1,25
ABS (акрилонитрил бутадиен стирол)	240–270	103	0,4–0,7	65,4	29,6	1,02–1,08
HIPS (ударопрочный полистирол)	220–235	96	до 0,8	37,6	16,4	~1,05

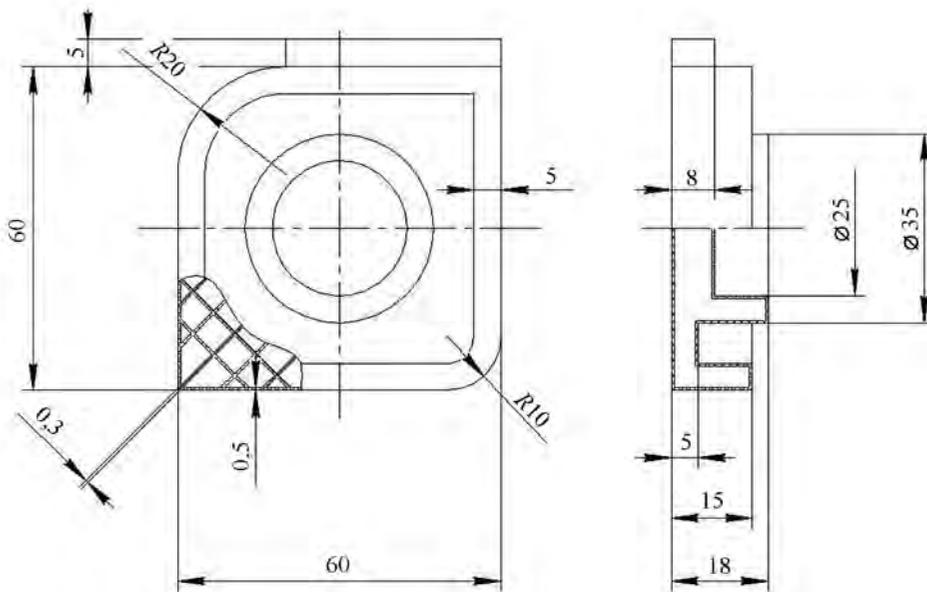


Рис. 1. Конструкция тестового образца, получаемого средствами аддитивного производства, для определения зольного остатка в огнеупорной керамической форме в условиях прямого выжигания

Fig. 1. Design of a test sample obtained by additive production means for determining ash residue in a refractory ceramic mold under direct burn-out conditions

с плотностью печати (степенью заполнения внутренней структуры) $d_p = 5, 15$ и 30% .

На моделях, полученных средствами АП, послойно формировали огнеупорную керамическую форму (ОКФ). Для ее изготовления применяли плавный кварц «Экосил-Мелур» (ТУ 5931-002-71435339-2004, РФ), а в качестве связующего — «Сиалит-20С» (ТУ 2145-003-438/1938-97, РФ). При изготовлении ОКФ на модели наносили 5 слоев покрытия с обсыпкой, 6-й слой (закрепляющий) формировали без обсыпки. Размер фракции огнеупорного материала в первом слое составлял 0,2 мм, во втором и последующих — 0,4 мм. Облицовочный (первый) слой сушили 4 ч, последующие слои подвергали сушке в течение 2 ч при комнат-

ной температуре. Выжигание модельных блоков из ОКФ осуществляли в прокалочной муфельной печи модели ПС 51.41.52 (компания «ЮВИН», г. Москва), затем оценивали зольный остаток в форме, количество целых и разрушенных форм.

Отливки получали из бронзы марки БрА9ЖЗЛ (табл. 2).

Для приготовления бронзы марки БрА9ЖЗЛ использовались следующие шихтовые материалы:

- медь первичная М1 в виде прутков (ГОСТ 495-92);
- отходы меди электротехнической (ГОСТ 1639-2009);
- таблетированная лигатура Fe80Ф20;
- алюминий марки АД1 (ГОСТ 4784-97);

Таблица 2. Химический состав сплава БрА9ЖЗЛ (ГОСТ 493-79)

Table 2. Chemical composition of the BrA9ZhZL alloy (GOST 493-79)

Легирующие элементы, %		Примеси, не более, %								
Al	Fe	As	Sb	Sn	Si	Ni	Pb	P	Mn	Zn
8,0–10,5	2,0–4,0	0,05	0,05	0,2	0,2	1,0	0,1	0,1	0,5	1,0

— лигатура медь—фосфор марки МФ1, МФ2 (ГОСТ 4515-93);

— возврат собственного производства.

Шлакообразующие материалы включали:

— карбюризатор древесноугольный, ГОСТ 2407-83;

— рафинирующие таблетки «Дегазер».

Приготовление сплава осуществляли на установке индукционной плавильной УИП 16-10-0,01 (компания «РЭЛТЕК», г. Екатеринбург) в графитовом тигле емкостью по меди 30 кг.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Определение свободной линейной усадки (α) и величины зольного остатка (A) филаментов разных марок

Влияние температуры экструзии на свободную линейную усадку образцов из филаментов различных марок показано на рис. 2. Видно, что наименьшими значениями α (0,2–0,6) в рабочем диапазоне температур экструзии характеризуется филамент марки PLA. Филаменты марок HIPS и ABS в своих интервалах Δt обладают значениями $\alpha = 0,3 \div 0,8$. Большинство производителей филамента марки PLA отмечают в сопроводительной документации, что данный пластик не обладает усадкой в процессе затвердевания. Значения α филаментов марок HIPS и ABS в целом укладываются в диапазоны, указываемые производителями. Из практики известно, что более высокие температуры экструзии назначают при печати габаритных моделей. Результаты эксперимента свидетельствуют, что с увеличением температуры экструзии значения α имеют тенденцию к росту. Это необходимо учитывать при проектировании математической модели литого изделия.

Влияние плотности печати на величину зольного остатка филаментов различных марок представлено на рис. 3. Видно, что минимальным значением A в диапазоне исследованных плотностей

печати характеризуется филамент марки PLA, максимальным — ABS.

Наличие зольного остатка в огнеупорных керамических формах после выжигания моделей может обуславливать возникновение таких дефектов литого изделия, как неслитина, спай, нарушение геометрии. Во избежание их возникновения на практике используют повышенные температуры выжигания моделей из ОКФ, а также продувку или промывание ОКФ после выжигания моделей. Таким образом, по совокупности значений α и A наиболее технологичным для из-

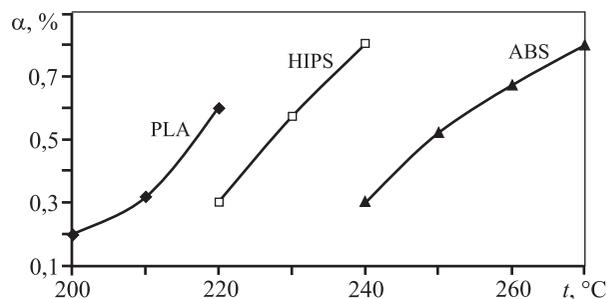


Рис. 2. Влияние температуры экструзии на свободную линейную усадку образцов

Fig. 2. Effect of extrusion temperature on free linear shrinkage of samples

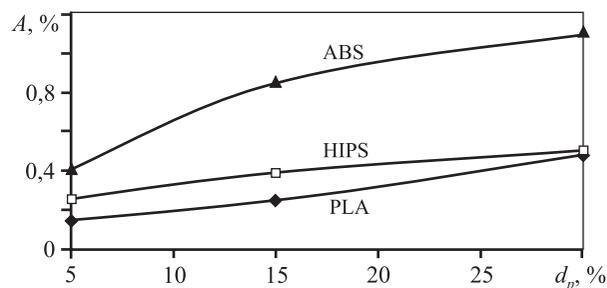


Рис. 3. Влияние плотности печати (d_p) на величину зольного остатка (A) образцов из филаментов различных марок

Fig. 3. Effect of print density (d_p) on ash residue (A) values of samples made of different filament grades

готовления выжигаемых моделей является филамент марки PLA.

Далее исследовали влияние технологии выжигания модельных блоков для получения отливок «Патрубок-1» и «Патрубок-2» (табл. 3) на целостность

ОКФ. При проектировании математических моделей учитывали свободные линейные усадки филамента при температуре экструзии 210 °С (0,32 %) и бронзы марки БрА9ЖЗЛ (2,49 %). Математические модели модельных блоков представлены на рис. 4.

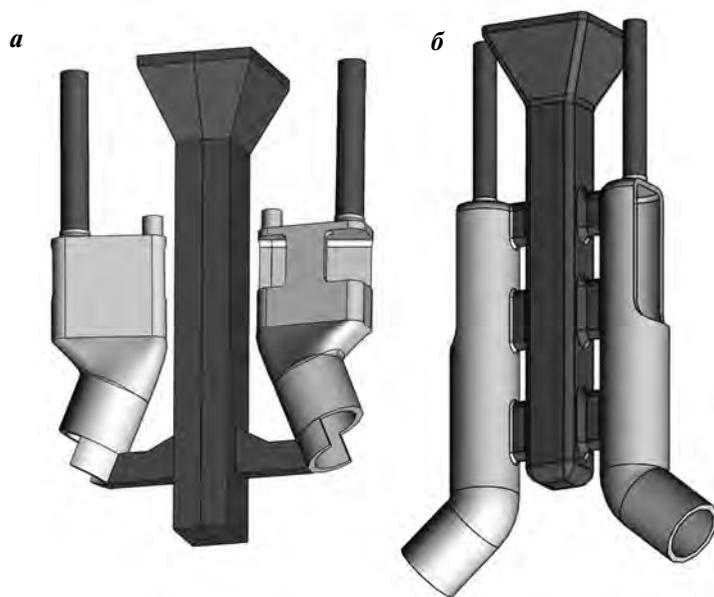


Рис. 4. Математические модели модельных блоков
a – «Патрубок-1»; *б* – «Патрубок-2»

Fig. 4. Mathematic models of clusters
a – «Nozzle-1»; *б* – «Nozzle-2»

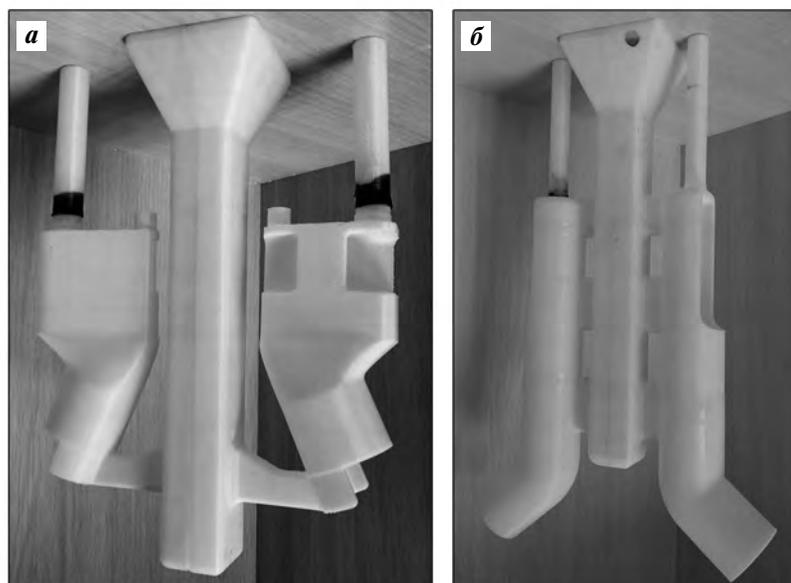


Рис. 5. Готовые модельные блоки
a – «Патрубок-1»; *б* – «Патрубок-2»

Fig. 5. Finished clusters
a – «Nozzle-1»; *б* – «Nozzle-2»

Таблица 3. Технологические особенности моделей отливок и модельных блоков

Table 3. Processing features of casting patterns and clusters

Наименование отливки	Максимальные габаритные размеры отливок (Д×В×Ш), мм	Количество моделей в модельном блоке, шт.
Патрубок-1	100×70×35	2
Патрубок-2	240×65×40	2

Таблица 4. Параметры печати моделей

Table 4. Pattern printing parameters

Объект печати	Высота слоя, мм	Плотность печати, %	Тип заполнения
Модель отливки	0,2	5	Зигзаг
Модель ЛПС	0,5	5	Зигзаг

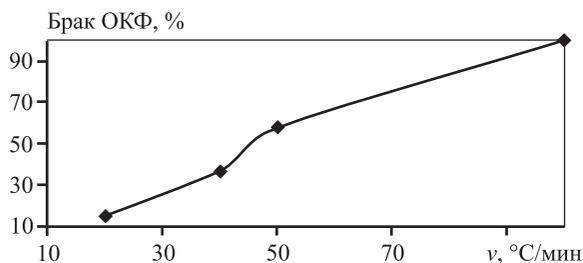


Рис. 6. Влияние скорости нагрева на долю треснувших ОКФ

Fig. 6. Effect of heating rate on the proportion of cracked refractory ceramic molds

Печать моделей отливок и элементов литниково-питающей системы (ЛПС) производили отдельно. Модельные блоки получали склейкой элементов. Параметры печати приведены в табл. 4, готовые модельные блоки — на рис. 5. С целью облегчения выхода продуктов, образующихся при выжигании модельных блоков из ОКФ, в конструкции модельных блоков предусмотрели специальные технологические каналы-венты, располагающиеся на торцах моделей отливок.

В процессе выжигания модельных блоков из ОКФ было установлено следующее. При линейном нагреве происходило растрескивание части

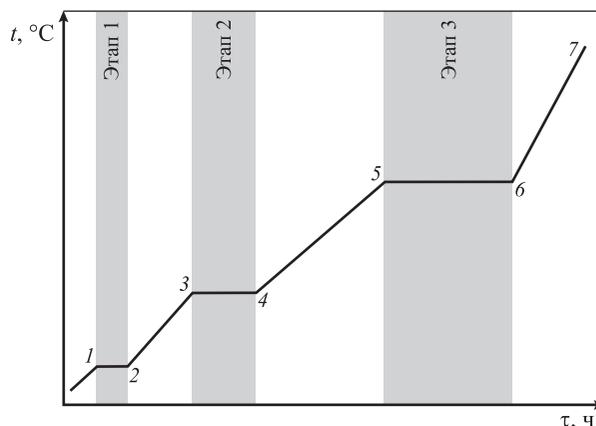


Рис. 7. Схема ступенчатого выжигания модельного блока, совмещенного с прокалкой ОКФ

1–2 – загрузка ОКФ; 2–3 – предварительный нагрев; 3–4 – удаление массовой части модельного блока через расплавление; 5–6 – выжигание остаточной доли модельного блока; 6–7 – нагрев под прокалку ОКФ

Fig. 7. Diagram of stepwise cluster burning-out combined with refractory ceramic mold calcination

1–2 – refractory ceramic mold loading; 2–3 – preheating; 3–4 – removing the mass part of the cluster by melting; 5–6 – burning-out the residual part of the cluster; 6–7 – heating for refractory ceramic mold calcination

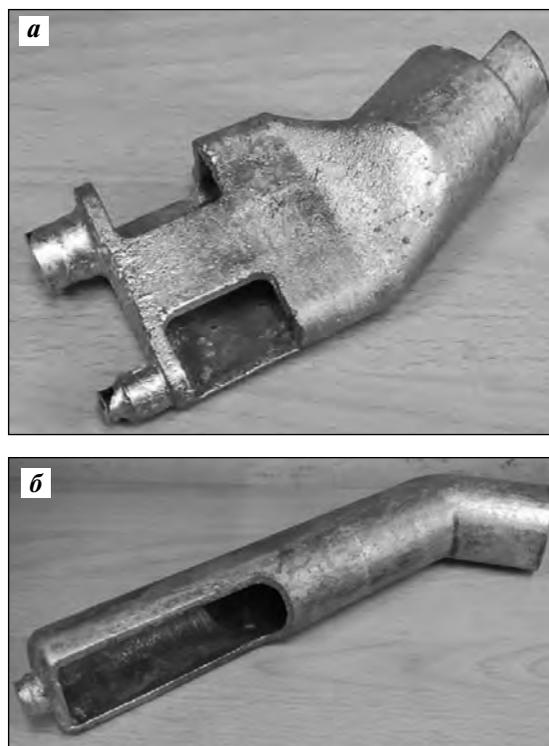


Рис. 8. Опытные отливки из бронзы марки БрА9ЖЗЛ
а – отливка «Патрубок-1»; б – отливка «Патрубок-2»

Fig. 8. BrA9ZhZL bronze test castings
а – «Nozzle-1» casting; б – «Nozzle-2» casting

ОКФ, обусловленное избыточным давлением расширяющегося филамента в процессе нагрева до температуры его размягчения и давлением газа, образующегося при последующем выжигании филамента. Причем с увеличением скорости нагрева доля треснувших ОКФ возрастала (рис. 6).

С целью обеспечения целостности ОКФ разработали ступенчатый режим их нагрева, включающий процессы удаления модельных блоков через их расплавление, газификацию и совмещенный с прокалкой ОКФ. Схема ступенчатого нагрева ОКФ представлена на рис. 7. Прокалка по разработанному ступенчатому режиму обеспечила 100 % целых ОКФ.

Заливку расплава производили в прокаленные ОКФ, имеющие температуру 850 ± 50 °С. Отливки выдерживали в ОКФ в течение 1 ч. На рис. 8 представлены опытные отливки, которые не имели поверхностных дефектов, а их геометрические размеры и шероховатость поверхности соответствовали требованиям конструкторской документации.

Выводы

На основании выполненных исследований установлено следующее.

1. Исследованные филаменты марок PLA, HIPS и ABS имеют различный уровень свободной линейной усадки (α) в диапазонах рабочих температур экструзии. Минимальными значениями $\alpha = 0,2 \div 0,6$ в интервале рабочих температур экструзии $\Delta t = 200 \div 220$ °С характеризуется филамент марки PLA. При создании математических моделей необходимо учитывать величину α для обеспечения геометрической точности будущего литого изделия.

2. Величина зольного остатка (A), образующегося в процессе выжигания моделей из ОКФ, зависит от плотности печати (d_p). Минимальные значения A в зависимости от d_p (5–15–30 %) имеет филамент марки PLA: 0,19–0,25–0,48 соответственно.

3. Для предотвращения растрескивания огнеупорных керамических форм необходимо применять ступенчатый режим выжигания модельных блоков, совмещенный с процессом прокаливания ОКФ. Разработанный ступенчатый режим нивелирует негативное влияние расширяющегося при нагреве филамента и давления газов, образующихся в процессе выжигания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

Acknowledgments: *The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the project part of Government Task No. 0778-2020-0005.*

Литература/References

1. Kumar Nayak R., Venugopal S. Prediction of shrinkage allowance for tool design of aluminium alloy (A356) investment casting. *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5. No. 11. P. 24997–25005.
2. Sabau A.S., Viswanathan S. Material properties for predicting wax pattern dimensions in investment casting. *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. Vol. 362. No. 1-2. P. 125–134.
3. Ефимов В.А. Специальные способы литья: Справочник. М.: Машиностроение, 1991. *Efimov V.A. Special methods of casting: Handbook. Moscow: Mashinostroenie, 1991 (In Russ.).*
4. Иванов В.Н. Литье по выплавляемым моделям: 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1984. *Ivanov V.N. Investment casting. Moscow: Mashinostroenie, 1984 (In Russ.).*
5. Репях С.И. Требования к модельным составам отливок ответственного назначения. *Металлы и литье Украины.* 2010. No. 11. С. 10–16. *Repyakh S.I. Requirements for modeling composition of castings for critical applications. Metally i lit'e Ukrainy.* 2010. No. 11. P. 10–16 (In Russ.).
6. Altaf K., Rani A.M.A., Woldemichael D.E., Lemma T.A., Zhi C. Application of additive manufacturing/3D printing technologies and investment casting for rototype development of polycrystalline diamond compact (PDC) drill bit body. *ARPJ. Eng. Appl. Sci.* 2016. Vol. 11. No. 10. P. 6514–6518.
7. Vidyarthee G., Gupta N. New development in investment casting process: A review. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2017. Vol. 8. Iss. 12. P. 529–540.
8. Bourell D.L., Beaman J.J., Wohlers T., Frazier W., Kuhn H., Seifi M. History of additive manufacturing. In: *Additive Manufacturing Processes.* ASM International, 2020. Vol. 24. P. 1–8.
9. Hopkinson N., Hague R.J.M., Dickens P.M. Rapid manufacturing an industrial revolution for the digital age. N.Y.: J. Wiley & Sons, Ltd. 2006.
10. Attaran M. The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing. *Business Horizons.* 2017. Vol. 60. Iss. 5. P. 677–688.
11. Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of ma-

- materials, methods, applications and challenges. *Compos. B: Eng.* 2018. Vol. 143. No. 15. P. 172–196.
12. Choudhari C.M., Patil V.D. Product development and its comparative analysis by SLA, SLS and FDM rapid prototyping processes. In: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* Vol. 149. Art. 012009 (IConAMMA-2016, Bangalore, India, 14–16 July 2016).
 13. Kruth Jean-Pierre, Wang X., Laoui Tahar, Froyen L. Lasers and materials in selective laser sintering. *Int. Product Proc. Develop.* 2002. No. 1. P. 175–198.
 14. Hyub Lee, Chin Huat Joel Lim, Mun Ji Low, Young-Jin Kim. Lasers in additive manufacturing: A review. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Tech.* 2017. No. 4. P. 307–322.
 15. Guo N., Leu Ming C. Additive manufacturing: technology, applications and research needs. *Front. Mech. Eng.* 2013. No. 3. P. 215–243.
 16. Dudek P. FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements. *Arch. Metall. Mater.* 2013. Vol. 58. Iss. 4. P. 1415–1418.
 17. Cheah C.M., Chua C.K., Lee C.W., Feng C., Totong K. Rapid prototyping and tooling techniques: A review of applications for rapid investment casting. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2005. Vol. 25. No. 3–4. P. 308–320.
 18. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: A critical review. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. Vol. 83. P. 389–405.
 19. Khurram Altaf, Ahmad Majdi Abdul Rani, Dereje E. Wolde-michael, Tamiru A. Lemmal, Chou Zhi Jian, Muhd Helmie Fiqri. Application of additive manufacturing/3D printing technologies and investment casting for prototype development of polycrystalline diamond compact (PDC) drill bit body. *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2016. Vol. 11. No. 10. P. 6514–6518.
 20. Bricín D., Votava F., Kubátová D., Kříž A. Influence of the quality of models made by additive technologies on the quality of castings cast by investment casting. In: *Intelligent manufacturing & automation: Proc. 31st Intern. DAAAM Virtual Symp. (Vienna, Austria, 21–24 Oct. 2020)*. Vienna: DAAAM International, 2020. Art. 0467.
 21. Han D.P., Gu X., Pan B.T., Feng W.G., Wang M.H. Rapid casting of casing based on rapid prototyping technology. *Foundry.* 2013. No. 62. P. 658–660, 665.
 22. Pattnaik S., Kumar Jha P., Karunakar D.B. A review of rapid prototyping integrated investment casting processes. *Proc. Inst. Mech. Eng. Pt. L: J. Mater. Design Appl.* 2013. Vol. 228. No. 4. P. 249–277.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПЛАВЛЕННОГО ЛАЗЕРОМ ПОКРЫТИЯ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

© 2021 г. Н.Н. Соболева¹, А.В. Макаров^{1,2,3}

¹ Институт машиноведения (ИМАШ) УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов (ИФМ) им. М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 30.04.21 г., доработана 01.06.21 г., подписана в печать 07.06.21 г.

Аннотация: Лазерная наплавка, характеризующаяся минимальным тепловым воздействием на подложку, является прогрессивным способом восстановления рабочих размеров деталей, работающих в условиях износа. Покрытия системы Ni–Cr–B–Si могут использоваться в деталях, эксплуатируемых при высоких температурах. Целью работы явилось исследование влияния нагрева и условий последующего охлаждения при проведении высокотемпературной обработки на особенности формирования структурно-фазового состояния покрытия, полученного лазерной наплавкой порошка марки ПГ-СР2 (химический состав, мас. %: 14,8Сг; 2,1В; 2,9Si; 2,6Fe; 0,48С; ост. Ni), и достигаемые при этом свойства (твердость и трибологические характеристики при скольжении по закрепленному абразиву (корунду)). Образцы с наплавленным слоем подвергали нагреву при температуре 1050 °С (выдержка 1 ч) с последующим охлаждением в воде (что позволило зафиксировать структурные превращения при высокотемпературном нагреве), на воздухе, в муфельной и вакуумной печах. Показано, что скорость охлаждения при высокотемпературной обработке наплавленного лазером покрытия ПГ-СР2 оказывает значительное влияние на формируемую структуру и свойства. Высокотемпературный нагрев приводит к частичному диффузионному растворению боридов никеля (Ni₃B) и карбидов хрома (Cr₂₃C₆) в твердом растворе и соответствующему снижению твердости, повышению интенсивности абразивного изнашивания и коэффициента трения. Замедление скорости охлаждения от 1050 °С при охлаждении образцов на воздухе, в муфельной и вакуумной печах приводит к выделению боридов хрома (CrB) и силицидов никеля (Ni₃Si), отсутствовавших в структуре наплавленного покрытия. Высокопрочные бориды CrB с твердостью, соответствующей или даже большей твердости абразива (корунда), ограничивают развитие механизма микрорезания при абразивном изнашивании. Формируемые при медленном охлаждении в печи крупные карбиды и бориды хрома образуют износостойкие структуры каркасоподобного типа. Это приводит к росту твердости и сопротивлению абразивному изнашиванию до уровней, превышающих характеристики исходного наплавленного покрытия.

Ключевые слова: лазерная наплавка, NiCrBSi, покрытие ПГ-СР2, термическая обработка, микроструктура, фазовые превращения, твердость, абразивная износостойкость.

Соболева Н.Н. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории конструкционного материаловедения ИМАШ УрО РАН (620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34). E-mail: natashasoboleva@list.ru.

Макаров А.В. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, зав. отделом материаловедения и лабораторией механических свойств ИФМ УрО РАН (620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18), гл. науч. сотр. лаборатории конструкционного материаловедения ИМАШ УрО РАН, профессор кафедры технологии сварочного производства УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: av-mak@yandex.ru.

Для цитирования: Соболева Н.Н., Макаров А.В. Влияние условий высокотемпературной обработки на структуру и трибологические свойства наплавленного лазером покрытия на никелевой основе. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 5. С. 67–77. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-67-77.

Influence of high-temperature treatment conditions on the structure and tribological properties of a nickel-based laser clad coating

N.N. Soboleva¹, A.V. Makarov^{1,2,3}

¹ Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

² M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

³ Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Received 30.04.2021, revised 01.06.2021, accepted for publication 07.06.2021

Abstract: Laser cladding featuring by a minimal thermal impact on the substrate is an advanced method of restoring the working dimensions of parts operated under wear conditions. Ni–Cr–B–Si system coatings can be used in parts operated at high temperatures. The research was

aimed to study the influence of heating and subsequent cooling conditions during high-temperature treatment on the structural phase state formation features of the coating obtained by PG-SR2 powder laser cladding (chemical composition, wt.%: 14.8Cr; 2.1B; 2.9Si; 2.6Fe; 0.48C; the rest is Ni), and properties achieved in this process (hardness and tribological properties when sliding on the fixed corundum abrasive). Samples with the clad layer were heated at 1050 °C (holding for 1 h) with subsequent cooling in water (which made it possible to record structural transformations under high-temperature heating), in air, in a muffle furnace and in a vacuum furnace. It was shown that the cooling rate during the high-temperature treatment of the laser clad PG-SR2 coating has a significant effect on the formed structure and properties. High-temperature heating leads to a partial diffusive dissolution of Ni₃B nickel borides and Cr₂₃C₆ chromium carbides in a solid solution and a corresponding decrease in hardness, an increase in abrasive wear intensity and friction coefficient. Cooling rate deceleration from 1050 °C when samples are cooled in air, muffle and vacuum furnaces leads to the release of CrB chromium borides and Ni₃Si nickel silicides that were absent in the clad coating structure. High-strength CrB borides with hardness equal to or even higher than that of the corundum abrasive limit the development of the microcutting mechanism during abrasive wear. Large chromium carbides and borides formed during slow cooling in the furnace form wear-resistant frame-like structures. This leads to an increase in hardness and abrasive wear resistance to levels that exceed the features of the original clad coating.

Keywords: laser cladding, NiCrBSi, PG-SR2 coating, heat treatment, microstructure, phase transformations, hardness, abrasive wear resistance.

Soboleva N.N. – Cand. Sci. (Eng.), senior researcher of Laboratory of constructional material science, Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (UB RAS) (620049, Russia, Ekaterinburg, Komsomol'skaya str., 34).
E-mail: natashasoboleva@list.ru.

Makarov A.V. – Dr. Sci. (Eng.), corresponding member of the RAS; head of materials science department, head of mechanical properties laboratory, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the UB RAS (620108, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskaya str., 18); chief researcher of laboratory of constructional material science, Institute of Engineering Science of the UB RAS; professor of the Department of welding production technology, Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19).
E-mail: av-mak@yandex.ru.

For citation: Soboleva N.N., Makarov A.V. Influence of high-temperature treatment conditions on the structure and tribological properties of a nickel-based laser clad coating. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 5. P. 67–77 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-67-77.

Введение

Износ поверхностей деталей является одной из значимых проблем современного машиностроения, для решения которой актуально применение технологий восстановления изношенных и поврежденных поверхностей изделий, в частности путем нанесения защитных покрытий [1–3]. К прогрессивным способам восстановления рабочих размеров деталей относится лазерная наплавка, отличающаяся минимальным тепловым воздействием на подложку по сравнению с другими методами формирования покрытий [4, 5]. Конечные механические свойства покрытий, полученных лазерной наплавкой, зависят от исходных характеристик порошка, технологических параметров процесса наплавки и во многом определяются направленным теплоотводом и быстрой кристаллизацией расплава, а также возможным развитием вторичных фазовых превращений в твердом состоянии [6–8]. Благодаря формированию в условиях скоростного нагрева и охлаждения неравновесных структурных состояний лазерная наплавка зачастую обеспечивает повышенные свойства покрытий [9].

Порошки NiCrBSi широко используются для получения защитных покрытий на поверхности

деталей в связи с их отличной технологичностью и хорошими эксплуатационными характеристиками, в частности повышенными абразивной износостойкостью и химической стойкостью [10–12]. Структура таких покрытий состоит из твердого раствора на основе никеля (γ), эвтектики и карбидов, боридов и силицидов, обеспечивающих значительную твердость и износостойкость покрытий [11]. На формирование тех или иных упрочняющих фаз влияет как метод нанесения покрытия (условия охлаждения и т.д.), так и химический состав порошка. Например, выделение в процессе кристаллизации карбидов M₂₃C₆ или M₇C₃ зависит от концентрации хрома и углерода: обычно при увеличении отношения Cr/C карбид M₂₃C₆ формируется легче, чем карбид M₇C₃ [13].

Сплавы на основе никеля являются востребованными материалами для высокотемпературных применений [14]. Покрытия, сформированные лазерной наплавкой из NiCrBSi-порошков, могут быть использованы в изделиях, эксплуатируемых при высоких температурах: рольганги и валки в станах горячей прокатки, штампы горячего деформирования, детали твердотопливных котлов, турбин, теплообменных аппаратов и др. [15–17].

В этой связи очень важен научно обоснованный поиск путей повышения термической стабильности структуры и свойств наплавленных лазером NiCrBSi-покрытий.

В работе [18] для повышения термической устойчивости и расширения возможностей высокотемпературного использования покрытия системы Ni—Cr—B—Si марки ПГ-10Н-01 (химический состав, мас. %: 16,0Cr; 3,5B; 4,0Si; 0,80C; ≤ 5Fe; ост. Ni) обоснован новый предложенный способ (патент РФ № 2492980), который заключается в проведении после лазерной наплавки стабилизирующего отжига при температурах 1000—1075 °С. Показано [19], что способ применим к покрытию, полученному лазерной наплавкой. Это обусловлено формированием при лазерной наплавке метастабильных структур и активным развитием в них превращений при последующей термической обработке [19]. В результате дополнительного отжига покрытия ПГ-10Н-01 достигаются свойства, не уступающие или даже превосходящие свойства исходного покрытия [18, 19]. Отмечено [18, 19], что эффективность реализации предложенного способа за счет проведения после лазерной наплавки высокотемпературного (≥1000 °С) отжига в сильной степени определяется технологическими условиями высокотемпературной обработки, в частности скоростью охлаждения покрытия от температуры нагрева.

Однако в работах [18, 19] исследования проведены на покрытии ПГ-10Н-01, состав и количество упрочняющих фаз в котором отличаются от соответствующих параметров структуры покрытия, наплавленного лазером из широко используемого менее легированного порошка ПГ-СР2. Поэтому цель настоящей работы — установление влияния нагрева и условий последующего охлаждения при проведении высокотемпературной обработки на особенности формирования структурно-фазового состояния покрытия ПГ-СР2, полученного лазерной наплавкой, и достигаемые при этом свойства (твердость и трибологические характеристики при скольжении по закрепленному абразиву).

Методика исследований

В работе использовали порошок марки ПГ-СР2 (ПН-ХН80С2Р2) системы Ni—Cr—B—Si гранулометрического состава 40—160 мкм. Его химический состав, мас. %: 14,8Cr; 2,1B; 2,9Si; 2,6Fe; 0,48C; ост. Ni. Порошок ПГ-СР2 наносили на пластины

размером 150×120×18 мм из низкоуглеродистой стали Ст3, служившей в качестве модельного конструкционного материала. Для эффективно-го повышения сопротивления износу, коррозии или термическому воздействию на поверхностях изделий из недорогих углеродистых или низколегированных сталей может быть экономически целесообразным формирование покрытий из дорогостоящих сплавов на никелевой основе. Порошок наплавливали на основу с использованием излучения CO₂-лазера непрерывного действия. Мощность излучения составляла 1,4—1,6 кВт, скорость обработки — 180 мм/мин, расход порошка — 2,8—3,9 г/мин, размер лазерного пятна на поверхности — 6,0×1,5 мм, транспортирующий газ — аргон. Лазерную наплавку проводили в два прохода. Наплавленные слои подвергали шлифовке, толщина покрытий после шлифовки составляла 0,7—0,8 мм.

Образцы с наплавленным слоем подвергали нагреву при температуре 1050 °С (выдержка 1 ч) с последующим охлаждением в воде, на воздухе, в муфельной и в вакуумной печах для реализации различных скоростей охлаждения покрытий.

Испытания на изнашивание по закрепленному абразиву корунду Al₂O₃ проводили по схеме «палец—пластина» при возвратно-поступательном движении поверхности наплавленных образцов при нормальной нагрузке $N = 49$ Н, средней скорости 0,175 м/с, величине поперечного смещения за один двойной ход 1,2 мм. Интенсивность изнашивания рассчитывали по формуле $I_n = \Delta m / (\rho SL)$, где Δm — потери массы образца, г; ρ — плотность покрытия, г/см³; S — геометрическая площадь контакта, см²; L — путь трения, м. Коэффициент трения f определяли как отношение силы трения F (Н) к нормальной нагрузке N (Н). Для расчета удельной работы абразивного изнашивания (работы, которую необходимо затратить на разрушение материала) применяли формулу $W = fNL\rho/\Delta m$.

Структуру и фазовый состав покрытия изучали с использованием растрового электронного микроскопа VEGA II XMU (Tescan, Чехия), оборудованного волнодисперсионным (IncaWave 700) и энергодисперсионным (INCA Energy 450 XT) микроанализаторами (Oxford Instruments, Великобритания), и рентгеновского дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu, Япония) (в CrK_α-излучении). Твердость по Виккерсу измеряли при нагрузке 49 Н на твердомере AVK 1975-1 (Akashi, Япония).

Результаты и их обсуждение

Структурными исследованиями установлено, что наплавленное из порошка марки ПГ-СР2 газопорошковой лазерной наплавкой покрытие системы Ni—Cr—B—Si (рис. 1, *a*) имеет дендритное

строение (рис. 1, *б*). Покрытие по всей толщине характеризуется равномерным распределением структурных составляющих, а также приблизительно постоянными уровнями средней микротвердости и абразивной износостойкости [20]. Переходная зона имеет толщину 5–20 мкм. В таб-

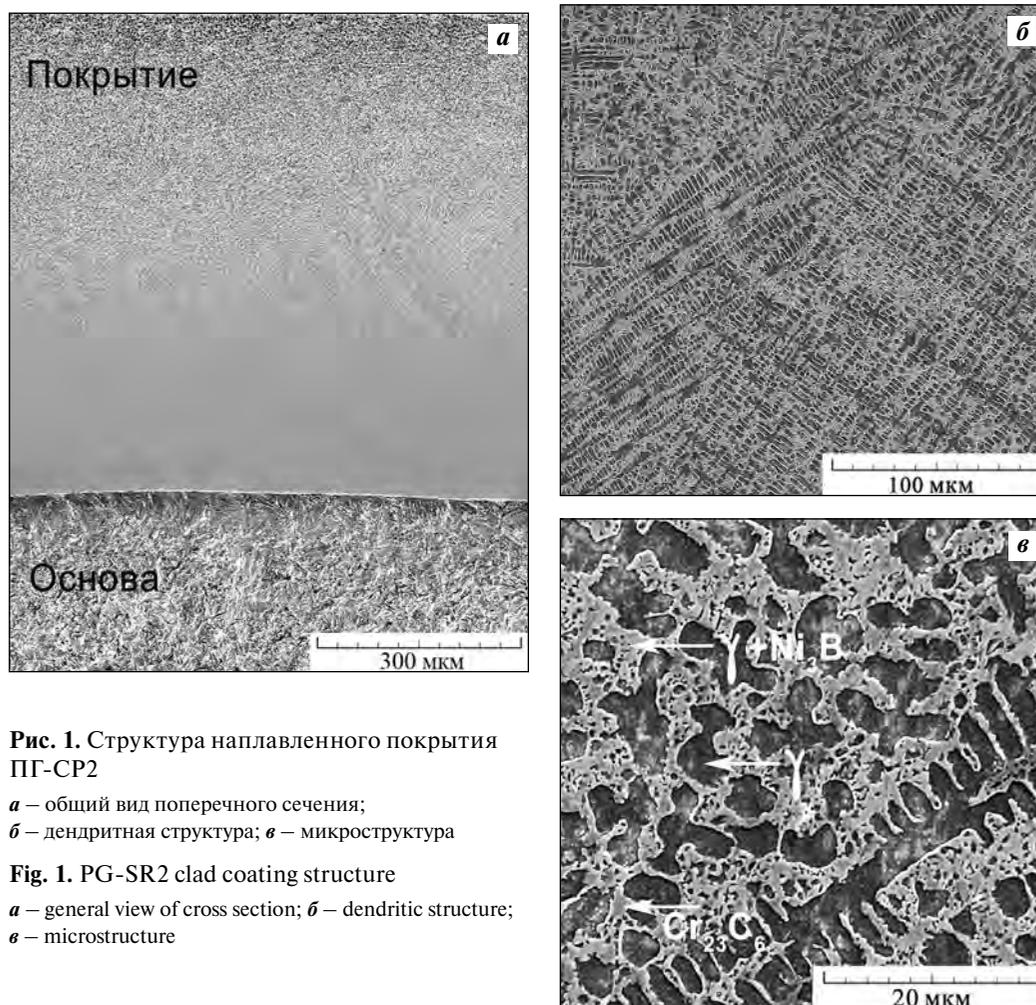


Рис. 1. Структура наплавленного покрытия ПГ-СР2

a – общий вид поперечного сечения;
б – дендритная структура; *в* – микроструктура

Fig. 1. PG-SR2 clad coating structure

a – general view of cross section; *б* – dendritic structure;
в – microstructure

Твердость (HV 5), интенсивность изнашивания (I_h), коэффициент трения (f) и удельная работа изнашивания (W) при испытании по корунду покрытия ПГ-СР2 после наплавки и последующих термических обработок

Hardness (HV 5), wear rate (I_h), friction coefficient (f) and specific wear rate (W) during the corundum test of the PG-SR2 coating after cladding and subsequent heat treatments

Обработка	HV 5	$I_h, 10^{-5}$	f	$W, \text{кДж/см}^3$
Лазерная наплавка (ЛН)	420 ± 10	1,3	0,56	43
ЛН + 1050 °С, вода	310 ± 20	1,5	0,68	44
ЛН + 1050 °С, воздух	380 ± 30	1,4	0,66	46
ЛН + 1050 °С, муфельная печь	410 ± 50	0,9	0,55	63
ЛН + 1050 °С, вакуумная печь	490 ± 30	0,8	0,53	62

лице приведены исследованные виды обработок образцов, а также результаты измерений твердости и трибологических свойств (интенсивности и удельной работы абразивного изнашивания, коэффициента трения) при скольжении по корунду для наплавленного покрытия, а также для покрытия, подвергнутого дополнительному нагреву при температуре 1050 °С и охлаждению в разных средах.

Как показано на рис. 1, *в*, микроструктура покрытия состоит из твердого раствора на основе никеля γ , эвтектики $\gamma + \text{Ni}_3\text{B}$, а также упрочняющей фазы Cr_{23}C_6 (твердостью 1000–1150 HV) [21]. Покрытие в наплавленном состоянии имеет среднюю твердость $420 \pm 10 \text{ HV } 5$, а в условиях испытаний

по закрепленному абразиву (корунду) характеризуется интенсивностью изнашивания $I_h = 1,3 \cdot 10^{-5}$, коэффициентом трения 0,56 и удельной работой изнашивания $W = 43 \text{ кДж/см}^3$ (см. таблицу).

На рис. 2–5 представлены результаты исследования методами растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа изменений структуры, фазового и химического составов, происходящих в покрытии в результате выдержки в течение 1 ч при температуре 1050 °С с последующим охлаждением в различных условиях.

Из данных таблицы и рис. 2, 3 следует, что последующая термическая обработка с нагревом до температуры 1050 °С и охлаждением в различных

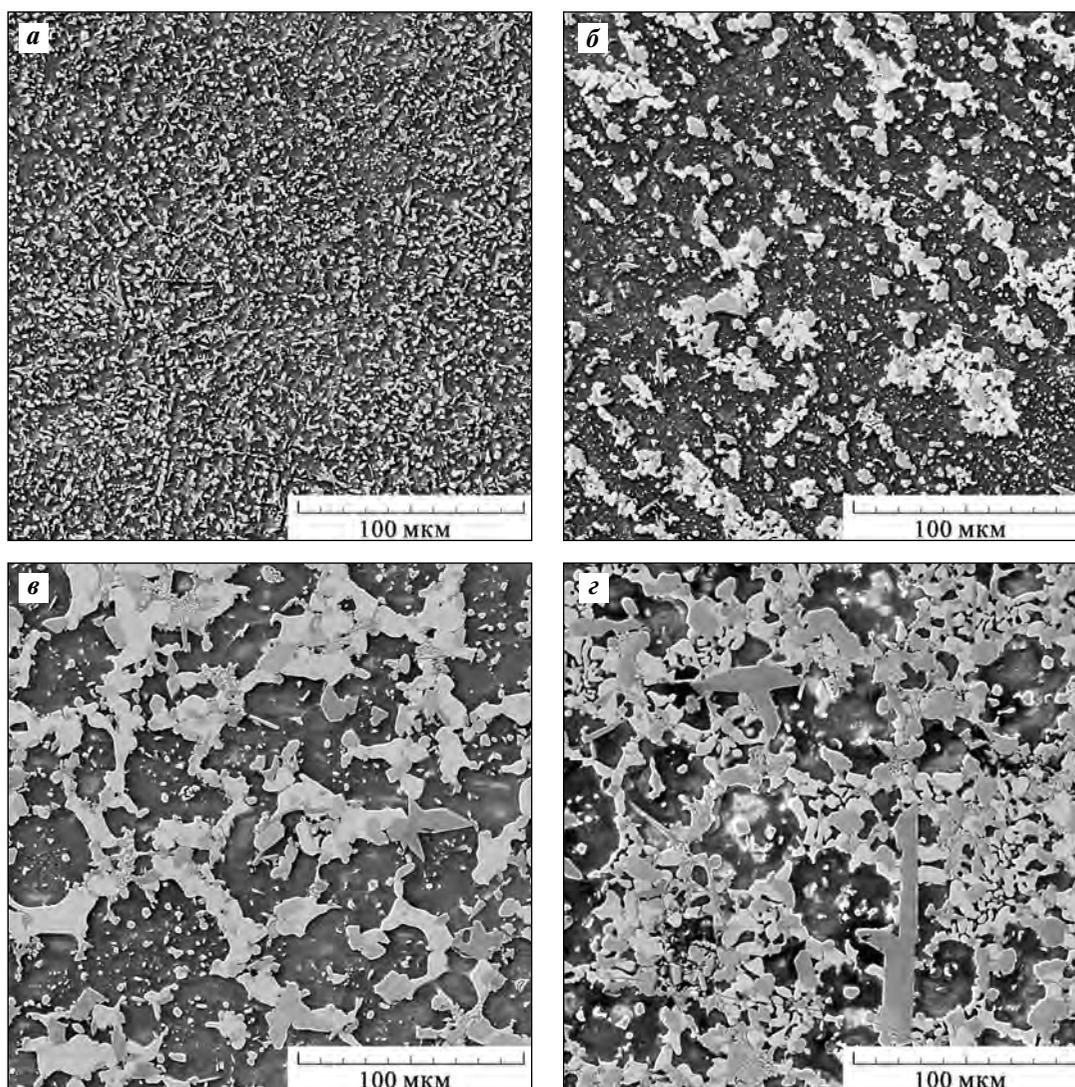


Рис. 2. Общий вид структуры покрытия ПГ-СР2 после высокотемпературной обработки с охлаждением в воде (*а*), на воздухе (*б*), в муфельной печи (*в*) и в вакуумной печи (*г*)

Fig. 2. General view of the PG-SR2 coating structure after high-temperature treatment with cooling in water (*a*), in air (*b*), in a muffle furnace (*v*) and in a vacuum furnace (*g*)

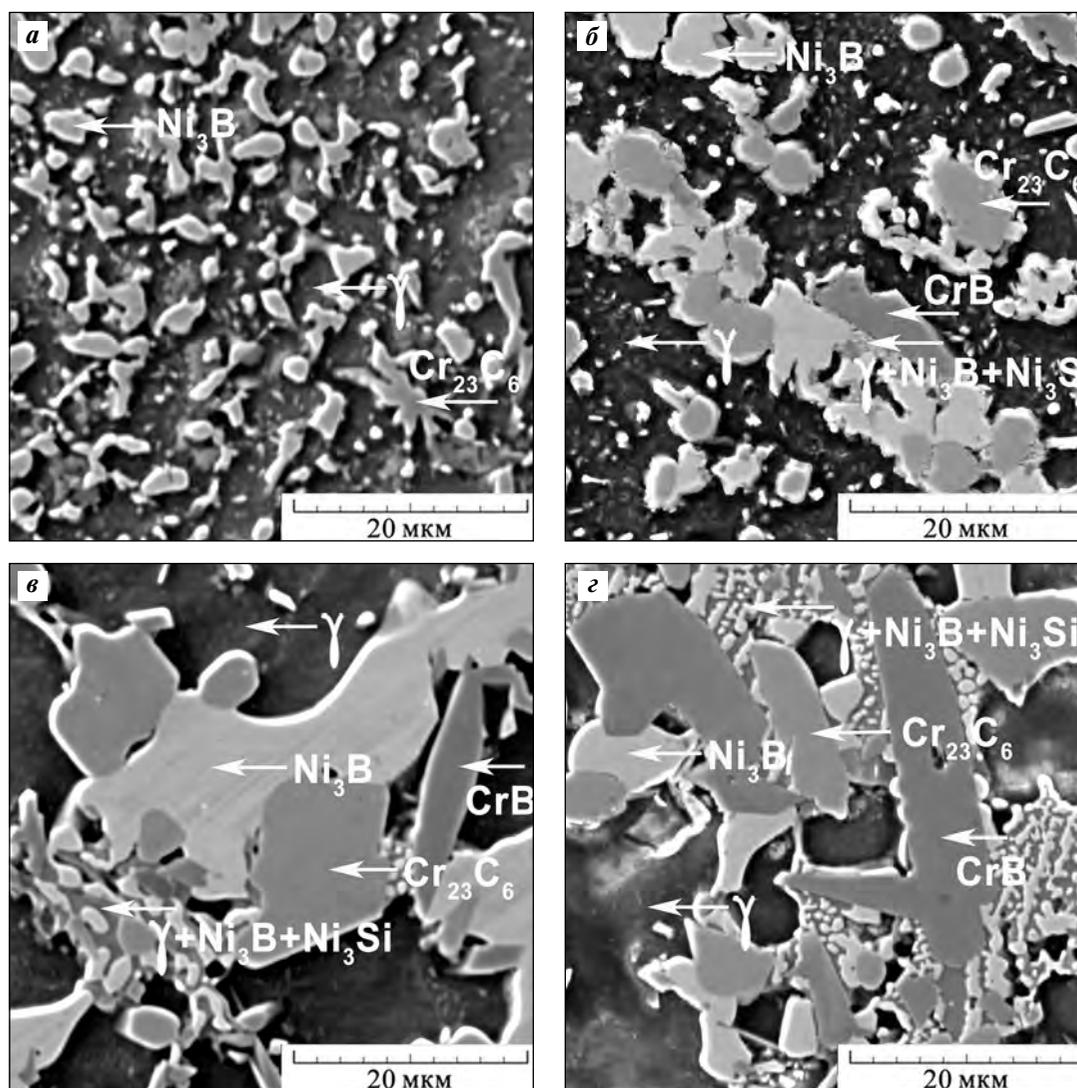


Рис. 3. Микроструктура покрытия ПГ-СР2 после высокотемпературной обработки с охлаждением в воде (а), на воздухе (б), в муфельной печи (в) и в вакуумной печи (г)

Fig. 3. PG-SR2 coating microstructure after high-temperature treatment with cooling in water (a), in air (b), in a muffle furnace (c) and in a vacuum furnace (d)

условиях вызывает структурно-фазовые превращения в наплавленном покрытии ПГ-СР2 и оказывает заметное влияние на его свойства. Быстрое охлаждение в воде позволяет зафиксировать высокотемпературное структурное состояние покрытия, формирующееся при нагреве. Сравнительный анализ рис. 1, в и 3, а показывает, что в результате выдержки 1 ч при температуре 1050 °С структурно-фазовое состояние покрытия претерпевает заметные изменения. Практически полностью исчезает эвтектика $\gamma + \text{Ni}_3\text{B}$. Происходит частичное диффузионное растворение упрочняющих фаз в матричном твердом растворе, что подтверждает также снижение интенсивности рентгеновских

линий, соответствующих фазам Ni_3B и Cr_{23}C_6 (рис. 4, б), по сравнению с интенсивностями указанных линий после наплавки (рис. 4, а).

При высокотемпературном нагреве покрытия ПГ-10Н-01 до 1000 °С (охлаждение в воде) также наблюдалось уменьшение количества эвтектики $\gamma + \text{Ni}_3\text{B}$ в результате интенсивного диффузионного растворения борида никеля [19]. Однако после нагрева в структуре сохранялись карбиды и бориды хрома Cr_7C_3 и CrB , содержащиеся в этом более легированном покрытии после его формирования лазерной наплавкой.

Данные таблицы показывают, что быстрое охлаждение в воде от температуры 1050 °С и обуслов-

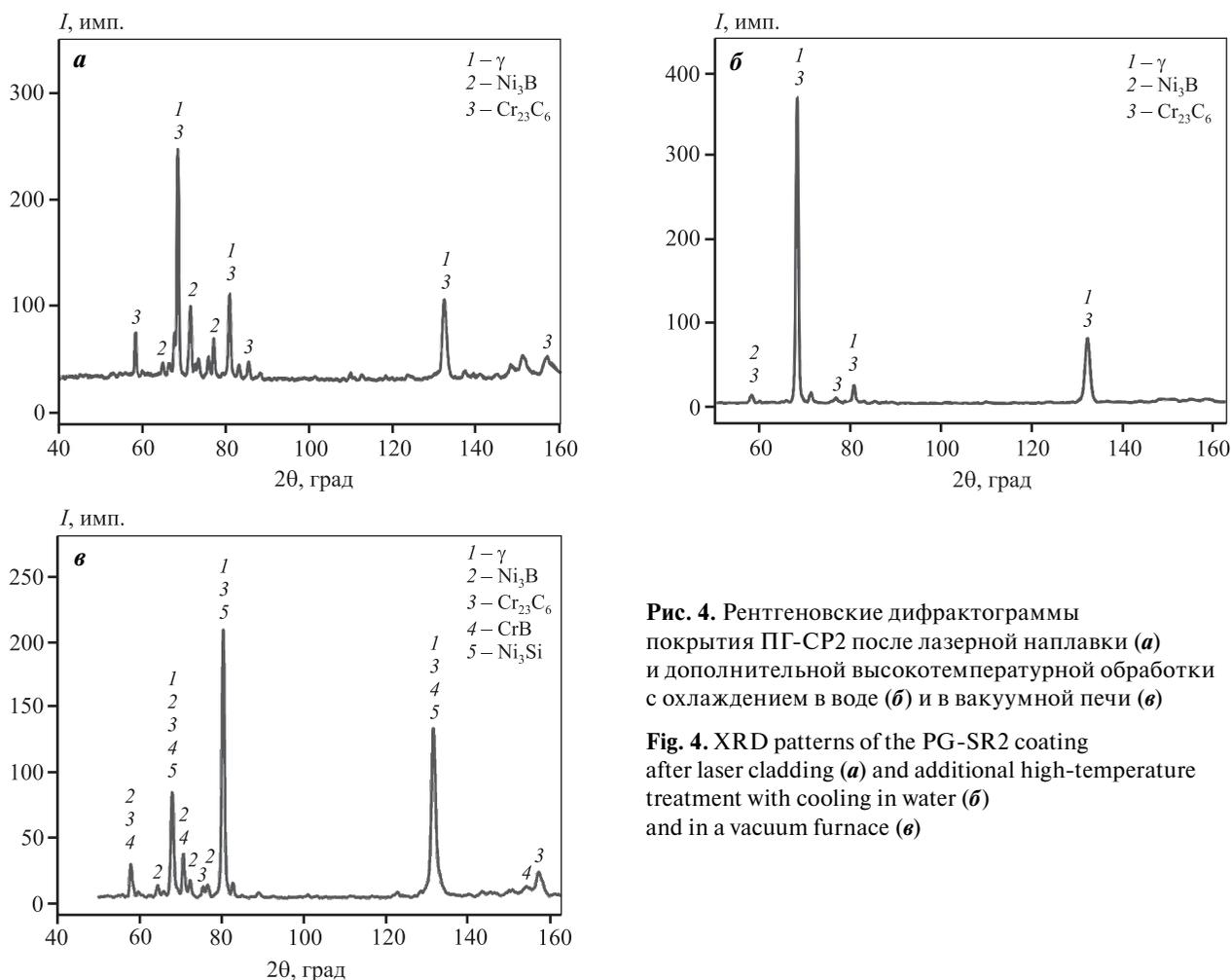


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы покрытия ПГ-СР2 после лазерной наплавки (а) и дополнительной высокотемпературной обработки с охлаждением в воде (б) и в вакуумной печи (в)

Fig. 4. XRD patterns of the PG-SR2 coating after laser cladding (a) and additional high-temperature treatment with cooling in water (b) and in a vacuum furnace (c)

ленные высокотемпературным нагревом структурные изменения приводят к снижению средней твердости покрытия ПГ-СР2 до $310 \pm 20 \text{ HV } 5$, некоторому росту интенсивности изнашивания (до $I_h = 1,5 \cdot 10^{-5}$) и коэффициента трения (до $f = 0,68$). При этом значение удельной работы абразивного изнашивания покрытия после нагрева ($W = 44 \text{ кДж/см}^3$) мало отличается от соответствующей характеристики наплавленного покрытия.

При более медленном охлаждении образцов на воздухе от $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ в покрытии возникает структура (рис. 2, б и 3, б), значительно отличающаяся от структур покрытия после наплавки (рис. 1, в), а также дополнительного высокотемпературного нагрева с последующим резким охлаждением в воде (рис. 2, а и 3, а). В частности, появляется борид хрома CrB (см. рис. 3, б) твердостью 1950—2400 HV [21], отсутствовавший как в структуре исходного наплавленного покрытия, так и в структуре покрытия после нагрева и охлаждения в воде. Кроме того, при охлаждении на воздухе формируется

силицид никеля Ni_3Si , входящий в состав эвтектики $\gamma + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_3\text{Si}$ (рис. 3, б). В работах [22, 23] в сплавах на основе системы Ni—Cr—B—Si при охлаждении в интервале температур $940\text{—}955 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдали подобное превращение с формированием эвтектики, содержащей борид никеля и силицид никеля, следующее за формированием эвтектики $\gamma + \text{Ni}_3\text{B}$ [23]. Выделение при медленном охлаждении большого количества Ni_3B приводит к снижению количества γ , содержащего кремний, поэтому избыточный Si идет на образование силицидов. В условиях же ускоренного охлаждения в процессе лазерной наплавки или охлаждения в воде силицид Ni_3Si не образуется (рис. 1, в и 3, а).

Появление силицидов в результате высокотемпературного нагрева и охлаждения на воздухе после лазерной наплавки наблюдали ранее в покрытии ПГ-10Н-01, а бориды хрома CrB в структуре указанного более легированного покрытия ПГ-10Н-01 присутствовали как в наплавленном состоянии, так и после высокотемпературной об-

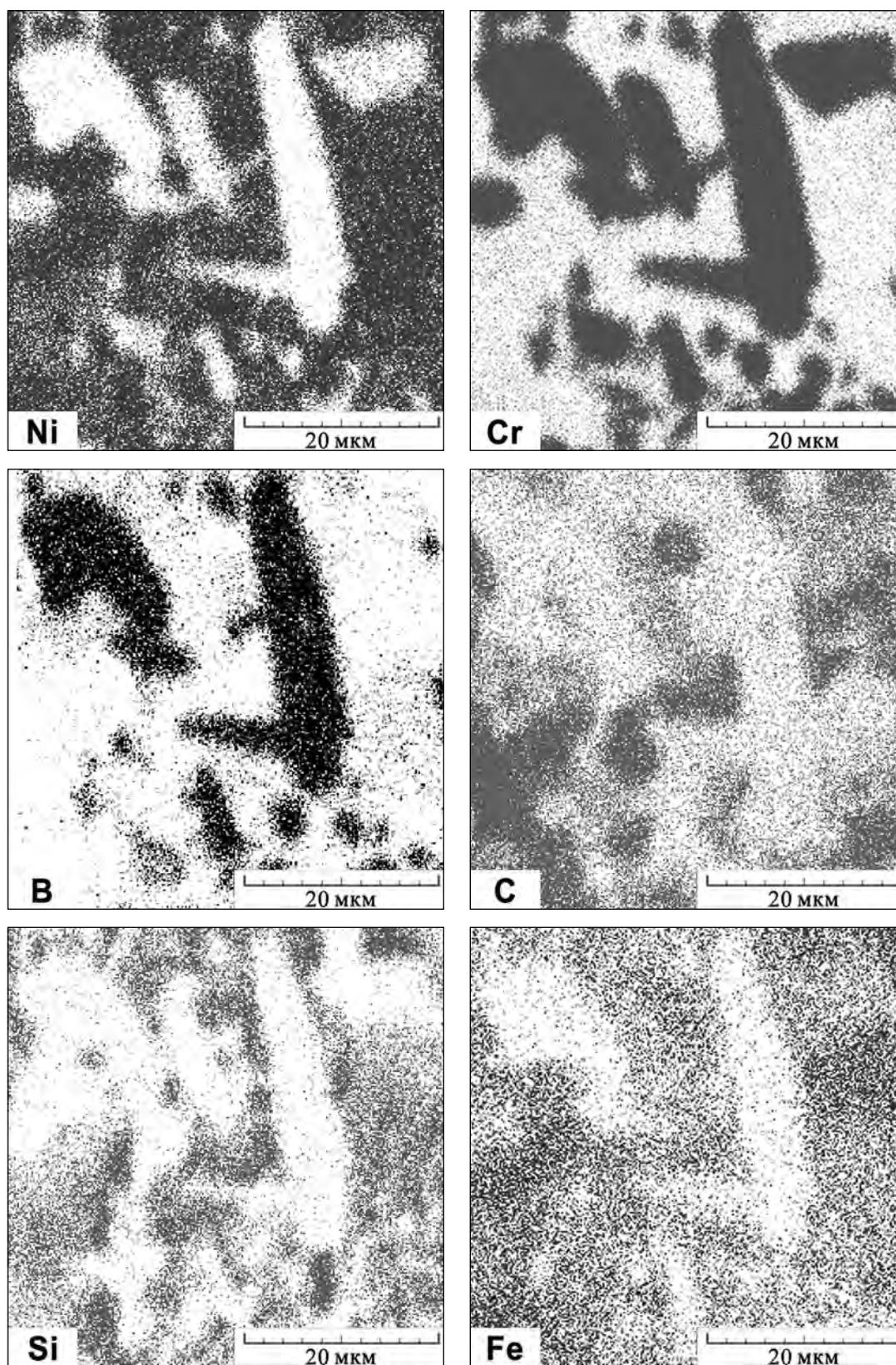


Рис. 5. Поэлементное картирование области, представленной на рис. 3, *з*

Fig. 5. Element mapping of the area shown in Fig. 3, *z*

работки с охлаждением в воде и на воздухе [19]. Формирование же боридов хрома CrB в структуре менее легированного хромом и бором покрытия ПГ-CP2 при охлаждении на воздухе в процессе высокотемпературной обработки является новым результатом. Появление в процессе охлаждения на воздухе наиболее твердой (1950—2400 HV) фазы CrB наряду с некоторым укрупнением частиц Ni₃B твердостью 1000—1140 HV [18] и карбидов Cr₂₃C₆ твердостью 1000—1150 HV обусловило рост средней микротвердости покрытия до 380 HV (см. таблицу). Однако это не привело к ощутимому снижению интенсивности абразивного изнашивания ($I_h = 1,4 \cdot 10^{-5}$) по сравнению с характеристиками покрытия после высокотемпературной обработки с охлаждением в воде ($I_h = 1,5 \cdot 10^{-5}$), что может быть связано с относительно небольшими размерами и количеством упрочняющих фаз, расположенных хаотично и не формирующих в покрытии каркасоподобные структуры (рис. 2, б).

Высокотемпературная обработка покрытия ПГ-CP2 с охлаждением в муфельной и вакуумной печах приводит к формированию такого же фазового состава, что и при охлаждении на воздухе, однако размеры и количество упрочняющих фаз CrB, Cr₂₃C₆ и Ni₃B заметно увеличиваются при замедлении процесса охлаждения (рис. 2, в и г, рис. 3, в и г). Рентгеновская дифрактограмма в этом случае содержит множество пиков, относящихся к боридам и карбидам (рис. 4, в). Формирование при замедленном охлаждении в печах каркасоподобных структур из крупных упрочняющих фаз приводит к повышению твердости (до 410—490 HV 5) и трибологических характеристик покрытия ПГ-CP2 (снижению интенсивности изнашивания до $I_h = (0,8 \div 0,9) \cdot 10^{-5}$ и коэффициента трения до 0,53—0,55, росту удельной работы изнашивания до 62—63 кДж/см³) до уровней, превышающих характеристики покрытия после лазерной наплавки. При этом наибольшей твердостью и износостойкостью характеризуется покрытие после высокотемпературной обработки с наименьшей скоростью охлаждения — в вакуумной печи, когда образуется наибольшее количество крупных упрочняющих фаз (карбидов и боридов) (см. рис. 2, г, рис. 3, г, рис. 5).

Установленные данные о положительном влиянии высокотемпературной обработки на сопротивление абразивному изнашиванию полученного лазерной наплавкой покрытия ПГ-CP2 с основной упрочняющей фазой Cr₂₃C₇ согласуются с ранее

полученными результатами для более легированного покрытия с упрочняющими фазами Cr₇C₃ и CrB [17, 18]. В работе [24] 1,5-часовой отжиг при температуре 1050 °С сформированных прямым лазерным нанесением образцов из материала NiCrBSiAl также привел к повышению их износостойкости в 1,5 раза при трении по закаленной стали.

Анализируя таблицу, важно отметить, что высокотемпературная обработка при температуре 1050 °С покрытия ПГ-CP2 с охлаждением в муфельной печи в сравнении с исходной лазерной наплавкой обеспечивает при равном уровне твердости (410—420 HV 5) существенное снижение интенсивности изнашивания (с $1,3 \cdot 10^{-5}$ до $0,9 \cdot 10^{-5}$) и значимый рост удельной работы абразивного изнашивания (с 43 до 63 кДж/см³). Этот экспериментальный результат подтверждает обоснованный в работе [21] вывод о преобладающей роли упрочняющих фаз в сопротивлении абразивному изнашиванию NiCrBSi-покрытий, сформированных лазерной наплавкой. Износостойкость определяется главным образом не средней твердостью покрытий, а твердостью упрочняющих фаз и механизмами изнашивания, развивающимися в зависимости от соотношения твердости упрочняющих фаз покрытия и твердости абразивных частиц.

При испытании по закрепленному абразиву (корунду Al₂O₃) твердостью ~2000 HV изнашивание покрытия ПГ-CP2 с основной упрочняющей фазой Cr₂₃C₆ твердостью 1000—1150 HV происходит по механизму микрорезания, которое надежно развивается при превышении твердости абразива над твердостью испытуемого материала более чем в 1,3—1,4 раза [25]. При микрорезании продукты изнашивания имеют преимущественно вид микростружек, образующихся в процессе одноактного отделения микрообъема металла под воздействием абразивного зерна [21]. Возникающие в структуре покрытия при высокотемпературной обработке крупные бориды CrB (рис. 3, в и г, рис. 5) препятствуют реализации микрорезания, поскольку твердость боридов CrB (1950—2400 HV) соответствует или даже превышает твердость корунда. Это приводит к частичной смене основного механизма изнашивания покрытия от микрорезания к царапанию (пластическому отеснению) [25]. Механизм царапания, по сравнению с механизмом микрорезания, характеризуется существенно меньшей интенсивностью отделения продуктов изнашивания, преимущественно в виде чешуек. Крупные частицы твердых упрочняющих

фаз в результате ускоренного изнашивания металлической матрицы образуют на поверхности абразивного изнашивания выступающий износостойкий каркас [21], который повышает сопротивление изнашиванию покрытия ПГ-СР2, подвергнутого высокотемпературной обработке.

Заключение

Впервые изучено влияние нагрева и последующего охлаждения при проведении высокотемпературной термической обработки на формирование структуры, твердости и трибологических свойств при скольжении по закрепленному абразиву (корунду) наплавленного лазером покрытия ПГ-СР2 состава, мас. %: 14,8Cr—2,1В—2,9Si—2,6Fe—0,48С—ост. Ni.

Нагрев покрытия до температуры 1050 °С (выдержка 1 ч) приводит к частичному диффузионному растворению боридов никеля Ni₃B и карбидов хрома Cr₂₃C₆ в твердом растворе и, как следствие, к снижению твердости и сопротивления абразивному изнашиванию.

Сильное влияние на формируемое при высокотемпературной обработке структурно-фазовое состояние и свойства покрытия оказывает скорость охлаждения от температуры нагрева. Последовательное замедление скорости охлаждения от 1050 °С при охлаждении образцов на воздухе, в муфельной или вакуумной печи приводит к выделению новых фаз — боридов хрома CrB и силицидов никеля Ni₃Si, отсутствовавших в структуре исходного наплавленного покрытия.

Крупные высокопрочные бориды хрома ограничивают развитие механизма микрорезания при изнашивании по корунду покрытия, подвергнутого высокотемпературной обработке, поскольку твердость данного абразива не превышает твердость фазы CrB. Формируемые при медленном охлаждении в печи крупные карбиды и бориды хрома образуют в покрытии износостойкие структуры каркасоподобного типа. Вследствие этого высокотемпературная обработка покрытия на никелевой основе обеспечивает рост твердости и износостойкости до уровней, превышающих характеристики исходного покрытия, наплавленного лазером.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 19-79-00031). Экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН. Авторы выражают благодарность И.Ю. Малыгиной за участие в экспериментах.

Acknowledgments: *The research was funded by the Russian Science Foundation (Grant 19-79-00031). Experimental studies were conducted using the «Plastometry» common use center equipment of the Institute of Engineering Science of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg. The authors thank I.Yu. Malygina for her participation in experiments.*

Литература/References

1. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Сытченко А.Д., Левашов Е.А. Сравнительное исследование электроискровых покрытий, полученных с использованием электродов TiC—NiCr и TiC—NiCr—Eu₂O₃. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2019. No. 5. С. 67—78. DOI: 10.17073/0021-3438-2019-5-67-78.
Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sytchenko A.D., Levashov E.A. Comparative study of coatings formed by electrospark alloying using TiC—NiCr and TiC—NiCr—Eu₂O₃ electrodes. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. P. 1—11. DOI: 10.3103/S1067821219060099.
2. Бирюков В.П., Базлова Т.А. Экспериментальное и расчетное определения коэффициента износостойкости покрытий с добавками нанодисперсных частиц карбидов при лазерной наплавке. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 73—80. DOI: 10.17073/1997-308X-2020-2-73-80.
Biryukov V.P., Bazlova T.A. Experimental and computational determination of the wear resistant coefficient for coatings with nanodispersed carbide particles added by laser surfacing. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. P. 739—744. DOI: 10.3103/S1067821220060048.
3. Pugacheva N.B., Bykova T.M., Trushina E.B., Malygina I.Yu. The structural state and properties of a deposited coating for an internal combustion engine valve. *Diagn., Res. Mech. Mater. Struct.* 2018. Iss. 5. P. 74—85. DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.074-085.
4. Biryukov V.P. Wear of a laser-surfaced steel shaft and a slip-bearing bush. *Russ. Eng. Res.* 2015. Vol. 35. P. 249—252. DOI: 10.3103/S1068798X15040073.
5. Gao W., Chang C., Li G., Xue Y., Wang J., Zhang Z., Lin X. Study on the laser cladding of FeCrNi coating. *Optik*. 2019. Vol. 178. P. 950—957. DOI: 10.1016/j.ijleo.2018.10.062.
6. Frazier W.E. Metal additive manufacturing: A review. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. Vol. 23. P. 1917—1928. DOI: 10.1007/s11665-014-0958-z.
7. Muvvala G., Patra Karmakar D., Nath A.K. Online monitoring of thermo-cycles and its correlation with microstructure in laser cladding of nickel based super alloy. *Optics Laser Techn.* 2017. Vol. 88. P. 139—152. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2016.08.005.

8. *Логинова И.С., Быковский Д.П., Солонин А.Н., Просвираков А.С., Чеверикин В.В., Поздняков А.В., Петровский В.Н.* Особенности микроструктуры и свойств изделий, получаемых методом прямого лазерного наплавления порошка стали 316L. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2017. No. 4. С. 44—52. DOI: 10.17073/1997-308X-2017-4-44-52.
Loginova I.S., Bykovskiy D.P., Solonin A.N., Prosviryakov A.S., Cheverikin V.V., Pozdnyakov A.V., Petrovskiy V.N. Peculiarities of the microstructure and properties of parts produced by the direct laser deposition of 316L steel powder. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. P. 87—94. DOI: 10.3103/S1067821219010085.
9. *Gómez-del Río T., Garrido M.A., Fernández J.E., Cadenas M., Rodríguez J.* Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings. *J. Mater. Proces. Technol.* 2008. Vol. 204. P. 304—312. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.11.042.
10. *Fernández E., Cadenas M., González R., Navas C., Fernández R., Damborenea J.D.* Wear behavior of laser clad NiCrBSi coating. *Wear.* 2005. Vol. 259. P. 870—875. DOI: 10.1016/j.wear.2005.02.063.
11. *Прибытков Г.А., Фирсина И.А., Коржова В.В., Крилицын М.Г., Полянская А.А.* Синтез композиционных порошков «TiC — связка из сплава NiCrBSi» для наплавки и напыления износостойких покрытий. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2018. No. 2. С. 43—53. DOI: 10.17073/1997-308X-2018-2-43-53.
Pribytkov G.A., Firsina I.A., Korzhova V.V., Krinitcyn M.G., Polyanskaya A.A. Synthesis of TiC—NiCrBSi binder alloy composite powders for cladding and deposition of wear-resistant coatings. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2019. Vol. 60. P. 282—2894. DOI: 10.3103/S1067821219030118.
12. *Chen L., Wang H., Zhao C., Lu S., Wang Z., Sha J., Chen S., Zhang L.* Automatic remelting and enhanced mechanical performance of a plasma sprayed NiCrBSi coating. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 369. P. 31—43. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.052.
13. *Li Q., Zhang D., Lei T., Chen C., Chen W.* Comparison of laser-clad and furnace-melted Ni-based alloy microstructures. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 137. P. 122—135. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00732-5.
14. *Islak S., Ulutan M., Buytoz S.* Microstructure and wear properties of hot-pressed NiCrBSi/TiC composite materials. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. P. 571—582. DOI: 10.3103/S1067821220050053.
15. *Navas C., Colaco R., Damborenea J., Vilar R.* Abrasive wear behavior of laser clad and flame sprayed—melted NiCrBSi coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 6854—6862. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.10.032.
16. *González R., Cadenas M., Fernández R., Cortizo J.L., Rodríguez E.* Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser. *Wear.* 2007. Vol. 262. P. 301—307. DOI: 10.1016/j.wear.2006.05.009.
17. *Guo Ch., Zhou J., Chen J., Zhao J., Yu Y., Zhou H.* High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC—Ni composite coatings. *Wear.* 2011. Vol. 270. P. 492—498. DOI: 10.1016/j.wear.2011.01.003.
18. *Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л.* Формирование износостойкого хромоникелевого покрытия с особо высоким уровнем теплоустойчивости комбинированной лазерно-термической обработкой. *Металловедение и терм. обраб. металлов.* 2015. No. 3. С. 39—46.
Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L. Formation of wear-resistant chromium-nickel coating with extra high thermal stability by combined laser-and-heat treatment. *Met. Sci. Heat Treat.* 2015. Vol. 57. P. 161—168. DOI: 10.1007/s11041-015-9856-8.
19. *Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Kharanzhevskiy E.V.* Improving the properties of a rapidly crystallized NiCrBSi laser clad coating by high-temperature processing. *J. Crys. Growth.* 2019. Vol. 525. Art. 125200. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.125200.
20. *Savrai R.A., Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu., Osintseva A.L.* The behavior of gas powder laser clad NiCrBSi coatings under contact loading. *J. Mater. Eng. Perform.* 2016. Vol. 25. P. 1068—1075. DOI: 10.1007/s11665-016-1925-7.
21. *Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю.* Роль упрочняющих фаз в сопротивлении абразивному изнашиванию NiCrBSi покрытий, сформированных лазерной наплавкой. *Трение и износ.* 2017. No. 38. С. 311—318.
Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu. Role of the strengthening phases in abrasive wear resistance of laser-clad NiCrBSi coatings. *J. Frict. Wear.* 2017. Vol. 38. P. 272—278. DOI: 10.3103/S1068366617040080.
22. *Lebailly S., Durand-Charre M., Hamar-Thibault S.* The metallurgical structure of as-solidified Ni—Cr—B—Si—C hardfacing alloys. *J. Mater. Sci.* 1988. Vol. 23. P. 3603—3611. DOI: 10.1007/BF00540502.
23. *Kim H.-J., Hwang S.-Y., Lee C.-H., Juvanon P.* Assessment of wear performance of flame sprayed and fused Ni-based coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 172. P. 262—269. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00348-7.
24. *Gorunov A.I., Gilmutdinov A.Kh.* Study of the effect of heat treatment on the structure and properties of the specimens obtained by the method of direct metal deposition. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. Vol. 86. P. 2567—2574. DOI: 10.1007/s00170-016-8405-y.
25. *Khrushchov M.M.* Principles of abrasive wear. *Wear.* 1974. Vol. 28. P. 69—88. DOI: 10.1016/0043-1648(74)90102-1.

НЕВОСПОЛНИМАЯ УТРАТА



С прискорбием извещаем, что 14 июля 2021 г. на 85-м году жизни после продолжительной болезни ушел из жизни профессор НИТУ МИСИС, академик **Юрий Александрович Карпов**.

Ю.А. Карпов (01.03.1937) — выдающийся ученый, президент Ассоциации аналитических центров России, заместитель председателя Научного совета по аналитической химии РАН, заместитель председателя Научного совета РАН по химии высокочистых веществ, главный редактор журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», член редколлегии журналов «Аналитика», «Неорганические материалы», член Международного комитета по единству измерений в аналитической химии (СИТАС), член Международного института благородных металлов (IPMI), заслуженный деятель науки и техники РСФСР, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, кавалер ордена Дружбы народов и ордена Почета.

Область научных интересов Юрия Александровича включала исследования и разработку методов химического анализа цветных, редких и благородных металлов. Он много занимался созданием теоретических основ, методов и средств определения газообразующих примесей в чистых веществах, разработкой комплексов государственных стандартов на методы анализа продукции производства редких и благородных металлов, разработкой методов анализа вторичного сырья, содержащего редкие и благородные металлы. Ю.А. Карпов стоял у истоков российской системы сертификации веществ и материалов по химическому составу. Он автор более 500 научных трудов, 40 авторских свидетельств и патентов.

Юрий Александрович обладал энциклопедическими знаниями, создал научную школу, всю свою жизнь воспитывал молодых ученых со студенческой скамьи, даря им отеческое внимание и заботу, делаясь бесконечной мудростью.

Все, кто знал Ю.А. Карпова, навсегда сохранят о нем светлую память и глубокую благодарность талантливому, отзывчивому и порядочному человеку!

Выражаем глубокое соболезнование родным и близким Ю.А. Карпова.