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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 31, № 2, 2025

Научно-технический журнал
Основан в 1958 г.
Выходит 4 раза в год

IZVESTIYA
NON-FERROUS METALLURGY

Vol. 31, No. 2, 2025

Scientific and Technical Journal
Founded in 1958
4 Issues per year

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

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ
ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Том 31, № 2
2025

Научно-технический журнал Основан в 1958 г. Выходит 4 раза в год http://cvmet.misis.ru

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней

Журнал включен в базы данных: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, БД/РЖ ВИНИТИ

Учредитель

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1
http://www.misis.ru

Главный редактор

Евгений Александрович Левашов
д.т.н., чл.-корр. РАН, профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Заместитель главного редактора

Владислава Анатольевна Игнаткина
д.т.н., профессор, НИТУ МИСИС, г. Москва

Редакционная коллегия

Е.В. Агеев – д.т.н., ЮЗГУ, г. Курск
М.В. Ананьев – д.х.н., АО «Гиредмет», г. Москва
Н.А. Белов – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Е.В. Богатырева – д.т.н., НИТУ МИСИС, г. Москва
Г.М. Вольдман – д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ф.В. Гречников – д.т.н., акад. РАН, проф., СНИУ, г. Самара
Д.В. Гундеров – д.ф.-м.н., ИФМК УНЦ РАН, г. Уфа
В.Б. Деев – д.т.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
В.М. Денисов – д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Д.В. Дробот – д.х.н., проф., РТУ (МИТХТ), г. Москва
Ю.П. Зайков – д.х.н., проф., член-корр. ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Р.Х. Залавутдинов – к.ф.-м.н., ИФХЭ РАН, г. Москва
С.В. Мамяченков – д.т.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
З.А. Мансуров – д.х.н., проф., Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан
Н.В. Немчинова – д.т.н., проф., ИРНИТУ, г. Иркутск
К.В. Никитин – д.т.н., проф., СамГТУ, г. Самара
П.В. Поляков – д.х.н., проф., СФУ, г. Красноярск
Е.С. Прусов – к.т.н., доцент, ВлГУ, г. Владимир
В.Н. Рычков – д.х.н., проф., УрФУ, г. Екатеринбург
Г.А. Салищев – д.т.н., проф., НИУ «БелГУ», г. Белгород
В.М. Сизяков – д.т.н., проф., СПГУ, г. Санкт-Петербург
Б.Б. Страумал – д.ф.-м.н., проф., ИФТТ РАН, г. Черноголовка
О.Ю. Ткачева – д.х.н., ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург
Б.Б. Хина – д.ф.-м.н., доц., ФТИ НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь
Д.В. Штанский – д.ф.-м.н., проф., НИТУ МИСИС, г. Москва
Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
D.V. Louzguine – Prof., Dr., Tohoku University, Sendai, Japan
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research «Demokritos», Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Yücel Onuralp – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Редакция журнала

Адрес: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1, НИТУ МИСИС
Тел.: +7 (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г.
Перерегистрация ПИ № ФС77-79229 от 25.09.2020 г.

Подписка: Агентство «Урал-пресс»

Ведущий редактор – О.В. Соснина
Выпускающий редактор – А.А. Кудинова
Дизайн и верстка – Е.А. Легкая

Подписано в печать 23.06.2025. Формат 60×90 1/8.
Бум. офсетная № 1. Печать цифровая. Усл. печ. л. 11
Заказ 22439. Цена свободная

Отпечатано в типографии Издательского Дома МИСИС
119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1. Тел./факс: +7 (499) 236-76-17

© НИТУ МИСИС, Москва, 2025
© «Известия вузов. Цветная металлургия», 2025

Статьи доступны под лицензией Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives

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

IZVESTIYA NON-FERROUS METALLURGY

Vol. 31, No. 2
2025

Scientific and Technical Journal | Founded in 1958 | 4 Issues per year | http://cvmet.misis.ru

Journal is included into the List of the peer-reviewed scientific publications 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: Russian Science Citation Index (RSCI), Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal)

Founder

National University of Science and Technology "MISIS"
Address: 1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia
http://www.misis.ru

Editor-in-Chief

Evgeny A. Levashov
Prof., Dr. Sci. (Eng.), Corresponding Member of the RAS, NUST MISIS, Moscow, Russia

Deputy Editor

Vladislava A. Ignatkina
Prof., Dr. Sci., NUST MISIS, Moscow, Russia

Editorial Board

Abhilash – Dr., Ph.D., CSIR – National Metallurgical Laboratory, Jamshedpur, India
E.V. Ageev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), SouthWest State University, Kursk, Russia
M.V. Ananyev – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (JSC "Giredmet"), Moscow, Russia
N.A. Belov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
E.V. Bogatyreva – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.B. Deev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Denisov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
D.V. Drobot – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
F.V. Grechnikov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Acad. of RAS, Samara National Research University n.a. S.P. Korolev (Samara University), Samara, Russia
D.V. Gunderov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Molecule and Crystal Physics Ufa Research Center of the RAS, Ufa, Russia
B.B. Khina – Dr. Sci. (Phys.-Math.), The Physical-Techical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Belarus
D.V. Louzguine – Prof., Dr. Sci., Tohoku University, Sendai, Japan
S.V. Mamyachenkov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
Z.A. Mansurov – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
N.V. Nemchinova – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia
K.V. Nikitin – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Samara State Technical University, Samara, Russia
P.V. Polyakov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
E.S. Prusov – Cand. Sci. (Eng.), Vladimir State University, Vladimir, Russia
V.N. Rychkov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia
D. Sadoway – Prof., Dr., Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA
G.A. Salishchev – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Belgorod National Research University, Belgorod, Russia
D.V. Shtansky – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), NUST MISIS, Moscow, Russia
V.M. Sizyakov – Prof., Dr. Sci. (Eng.), Saint-Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia
Stopic Srecko – Dr.-Ing. habil., RWTH Aachen University, Aachen, Germany
B.B. Straumal – Prof., Dr. Sci. (Phys.-Math.), Institute of Solid State Physics of the RAS, Chernogolovka, Moscow region
O.Yu. Tkacheva – Dr. Sci. (Chem.), Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
M. Verhaege – Prof., Dr., University of Gent, Belgium
G.M. Vol'dman – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Russian Technological University (MITHT), Moscow, Russia
G. Xanthopoulou – Dr., National Center for Scientific Research "Demokritos", Agia Paraskevi, Attica, Greece
A.L. Yerokhin – Prof., Dr., University of Manchester, United Kingdom
Onuralp Yücel – Prof., Dr., Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul, Turkey
Yu.P. Zaikov – Prof., Dr. Sci. (Chem.), Corresponding Member of the Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
R.Kh. Zalavutdinov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russia
M. Zinigrad – Prof., Dr., Ariel University, Ariel, Israel
A.I. Zouboulis – Prof., Dr., Aristotle University of Thessaloniki, Greece

Editorial Staff

Address: NUST MISIS, 1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia
Phone: +7 (495) 638-45-35
E-mail: izv.vuz@misis.ru

Leading Editor – O.V. Sosnina
Executive Editor – A.A. Kudinova
Layout Designer – E.A. Legkaya

Certificate of registration No. 015842 (13.03.1997)
Re-registration PI No. ФС77-79229 (25.09.2020)

Subscription: Ural-Press Agency

Signed print 23.06.2025. Format 60×90 1/8.
Offset paper No. 1. Digital printing. Quires 11
Order 22439. Free price

Printed in the printing house of the MISIS Publish House
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia. Phone/fax: +7 (499) 236-76-17

© NUST MISIS, Moscow, 2025
© Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy, 2025

Articles are available under Creative Commons Attribution Non-Commercial No Derivatives

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Металлургия цветных металлов

5 **Крупнов Л.В., Пахомов Р.А., Каверзин А.В., Косов Я.И., Малахов П.В.**
Изучение свойств атипичного продукта – «промежуточного слоя» печей Ванюкова, при переработке шихты с высоким содержанием техногенных продуктов

19 **Долгова О.В., Лазарев С.И., Михайлин М.И.**
Спектроскопические исследования мембран МА-41П и МК-40 в процессе электромембранной очистки технологических растворов от ионов кобальта, меди и кадмия

Металлургия редких и благородных металлов

30 **Ёлшин В.В., Миронов А.П., Лисицына А.А.**
Теоретическое и экспериментальное обоснование уравнений кинетики и изотермы сорбции золота из растворов на активированный уголь с учетом внутридиффузионного массопереноса

41 **Буслаева Т.М., Волчкова Е.В., Мингалев П.Г., Борягина И.В.**
Выделение палладия из технологических растворов сорбцией на химически модифицированном кремнеземе

Литейное производство

55 **Колтыгин А.В., Никитина А.А., Белова А.А., Баженов В.Е., Белов В.Д., Щедрин Е.Ю.**
Моделирование макроструктуры крупногабаритной отливки из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ14Н-ВИ

66 **Митева Л.Д., Титов А.Ю., Баранов И.И., Базлова Т.А., Никитина А.А., Белов В.Д.**
Исследование влияния режимов получения слитков методом непрерывно-пошагового литья вверх на структуру и свойства антифрикционной бронзы БрО10С2Н3

Энерго- и ресурсосбережение

76 **Абдрахимова Е.С.**
Новые технологии и составы по рециклингу отходов цветной металлургии в производство кислотоупоров без применения традиционного природного сырья

Хроника

86 Петру Васильевичу Полякову – 90 лет

Metallurgy of non-ferrous metals

5 **Krupnov L.V., Pakhomov R.A., Kaverzin A.V., Kosov Ya.I., Malakhov P.V.**
Characterization of an atypical intermediate layer formed in Vanyukov furnaces during smelting of charges with a high content of technogenic materials

19 **Dolgova O.V., Lazarev S.I., Mihaylin M.I.**
Spectroscopic study of MA-41P and MK-40 membranes in electromembrane purification of process solutions containing cobalt, copper, and cadmium ions

Metallurgy of Rare and Precious Metals

30 **Elshin V.V., Mironov A.P., Lisitsyna A.A.**
Theoretical and experimental justification of kinetic and isotherm equations for gold adsorption from solutions onto activated carbon considering intraparticle mass transfer

41 **Buslaeva T.M., Volchkova E.V., Mingalev P.G., Boryagina I.V.**
Selective sorptionbased separation of palladium from process solutions using chemically modified silica

Foundry

55 **Koltygin A.V., Nikitina A.A., Belova A.A., Bazhenov V.E., Belov V.D., Shchedrin E.Yu.**
Grain structure simulation in a largescale casting made of VZhL14N-VI nickelbase superalloy

66 **Miteva L.D., Titov A.Yu., Baranov I.I., Bazlova T.A., Nikitina A.A., Belov V.D.**
Structure and properties of C92900 antifriction bronze produced by upward continuous casting

Energy and Resource Saving

76 **Abdrakhimova E.S.**
New technologies and compositions for recycling nonferrous metallurgical waste into acid-resistant ceramics without using traditional natural raw materials

Chronicle

86 Pyotr Vasilyevich Polyakov is 90 years old

УДК 669.2, 669.046.584
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-5-18

Научная статья
Research article

Изучение свойств атипичного продукта – «промежуточного слоя» печей Ванюкова, при переработке шихты с высоким содержанием техногенных продуктов

Л.В. Крупнов[1,3], **Р.А. Пахомов**[2], **А.В. Каверзин**[3], **Я.И. Косов**[2], **П.В. Малахов**[1]

[1] **Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель»**
663302, Россия, Красноярский кр., г. Норильск, пл. Гвардейская, 2

[2] **ООО «Институт Гипроникель»**
195220, Россия, г. Санкт-Петербург, Гражданский пр-т, 11

[3] **Заполярный университет им. Н.М. Федоровского**
663310, Россия, Красноярский кр., г. Норильск, ул. 50 лет Октября, 7

✉ Леонид Владимирович Крупнов (KrupnovLV@nornik.ru)

Аннотация: Современные требования, определяющие необходимость рециклинга, а также снижение объемов качественных рудных концентратов привели к вовлечению в переработку на головных плавильных агрегатах ранее накопленного техногенного сырья – металлургических шлаков, илов прудов-отстойников систем оборотного водоснабжения и т.п. Доля такого сырья в загрузке плавильных агрегатов достигает уже ~25 %, что обусловило серьезные технологические сбои в устойчивом ведении процесса на головных автогенных плавильных агрегатах. Для печей Ванюкова это появление наряду с типичными продуктами плавки (штейна и шлака) нового атипичного продукта – так называемого промежуточного слоя, образование которого приводит к негативным последствиям, которые выражаются в запечатывании перетоков из горна печи в шлаковый и штейновый сифоны с последующей полной остановкой агрегата. Изучение такого аномального продукта, отобранного на промышленном агрегате в период отклонения от устойчивого ведения технологического процесса, методами дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрического и дифференциального термического анализа позволило определить температурные интервалы фазовых преобразований компонентов, входящих в состав промежуточного слоя. Полученные результаты помогут определить желаемые параметры устойчивого ведения процесса плавки и предложить технические решения, препятствующие неблагоприятным условиям настылеобразования.

Ключевые слова: шихта, техногенные продукты, низкоэнергетическое сырье, печь плавки в жидкой ванне, печь Ванюкова, штейн, шлак, продукты плавки, оксисульфидная фаза, рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), дифференциальный термический анализ (ДТА).

Благодарности: Авторы благодарят сотрудников R&D Центра «Норникель» Института цветных металлов Сибирского федерального университета, принявших участие в работе: С.А. Сильянова, Б.М. Лобастова, Н.В. Нелюбина, А.С. Самойло.

Для цитирования: Крупнов Л.В., Пахомов Р.А., Каверзин А.В., Косов Я.И., Малахов П.В. Изучение свойств атипичного продукта – «промежуточного слоя» печей Ванюкова, при переработке шихты с высоким содержанием техногенных продуктов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(2):5–18. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-5-18

© 2025 г. Л.В. Крупнов, Р.А. Пахомов, А.В. Каверзин, Я.И. Косов, П.В. Малахов

Characterization of an atypical intermediate layer formed in Vanyukov furnaces during smelting of charges with a high content of technogenic materials

L.V. Krupnov[1,3], **R.A. Pakhomov**[2], **A.V. Kaverzin**[3], **Ya.I. Kosov**[2], **P.V. Malakhov**[1]

[1] Polar Division of **PJSC "MMC "Norilsk Nickel"**
2 Gvardeyskaya sq., Norilsk 663302, Russia

[2] **LLC Gipronickel Institute**
11 Grazhdansky Prosp., Saint-Petersburg 195220, Russia

[3] **N.M. Fedorovsky Polar State University**
7 50-Let Oktyabrya Str., Norilsk 663310, Russia

✉ Leonid V. Krupnov (KrupnovLV@nornik.ru)

Abstract: The growing need for recycling, along with the depletion of high-grade ore concentrates, has led to the inclusion of previously accumulated technogenic materials — such as metallurgical slags, sludge from settling ponds of recirculating water systems, and similar waste— into the charge of primary smelting units. The share of such feedstock in the furnace charge now reaches approximately 25 %, which has resulted in serious technological disruptions to the stable operation of primary autogenous smelting units. In Vanyukov furnaces, this is manifested by the appearance – alongside the typical smelting products (matte and slag) – of a new atypical phase, the so-called intermediate layer. The formation of this layer leads to adverse effects, including the obstruction of flow paths from the furnace hearth to the slag and matte siphons, ultimately causing a complete shutdown of the unit. A sample of this abnormal product, collected from an industrial furnace during a period of process instability, was analyzed using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and differential thermal analysis (DTA). These methods allowed the determination of temperature ranges corresponding to phase transformations of the components comprising the intermediate layer. The results obtained can be used to define optimal parameters for stable smelting operation and to develop technical solutions that prevent conditions favorable for the formation of refractory accretions.

Key words: charge, technogenic feedstock, low-energy-value feedstock, liquid-bath smelting furnace, Vanyukov furnace, matte, slag, smelting products, oxysulfide phase, energy-dispersive *X*-ray microanalysis (EDS), differential thermal analysis (DTA).

Acknowledgments: The authors express their gratitude to the staff of the Norilsk Nickel R&D Center at the Institute of Non-Ferrous Metals, Siberian Federal University, who participated in the study: S.A. Silyanova, B.M. Lobastova, N.V. Nelyubina, A.S. Samoilo.

For citation: Krupnov L.V., Pakhomov R.A., Kaverzin A.V., Kosov Ya.I., Malakhov P.V. Characterization of an atypical intermediate layer formed in Vanyukov furnaces during smelting of charges with a high content of technogenic materials. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2025;31(2):5–18. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-5-18

Введение

В Заполярном филиале ПАО «ГМК «Норильский никель» (ЗФ НН) на медном пирометаллургическом производстве осуществляется переработка медного сульфидного сырья с получением медных анодов, которые передаются на электролиз с целью получения катодной меди. Одним из компонентов шихты, вовлекаемых в переработку, является техногенное сырье, необходимость применения которого обусловлена снижением качественного сырья и осуществлением экологических программ. [1] Технология включает в себя несколько последовательно расположенных пирометаллургических агрегатов, головным переделом является печь Ванюкова, или плавка в жидкой ванне. Это один из современных и высокопроизводительных пирометаллургических агрегатов, которые перерабатывают медное сульфидное сырье. Мировыми аналогами печи Ванюкова являются такие пирометаллургические агрегаты, как печи с донной продувкой (Bottom blowing smelting), с верхним погружным дутьем (Isasmelt), а также с многочисленными непогружными верхними фурмами (Mitsubishi), плавками во взвешенном состоянии (Flash Smelting Process) и др. [2—5].

Для наведения шлаков в медном производстве ЗФ НН используют флюсы, богатые диоксидом кремния. Мировая производственная практика достаточно активно использует железосиликатные шлаки при переработке сульфидного медного и медно-никелевого сырья. К таким производствам относятся заводы Olympic Dam (Австралия), Zhong Tiao Shan's Houma smelter (Китай), Konkola

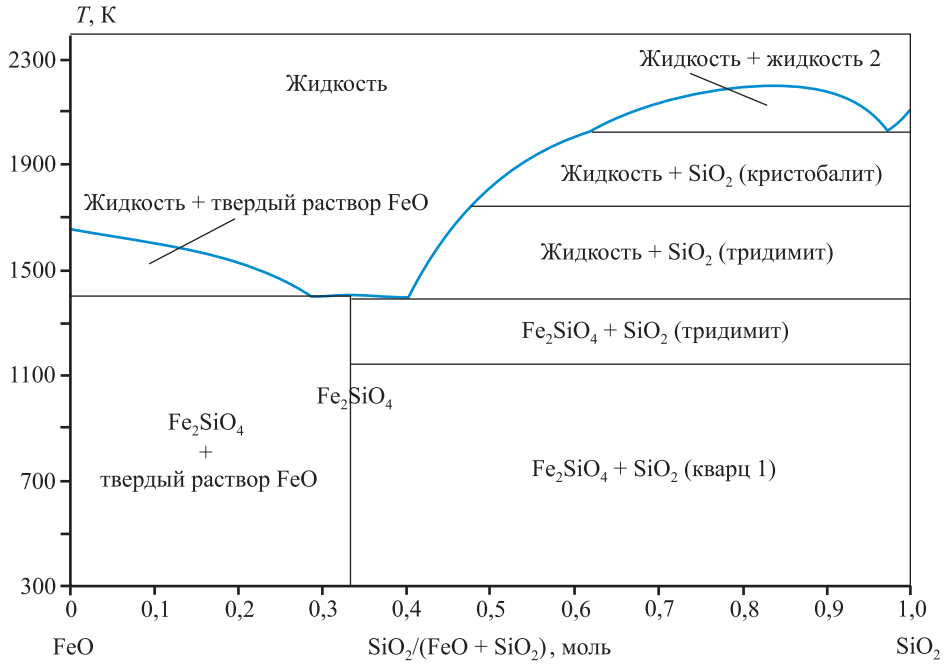


Рис. 1. Диаграмма состояния двойной системы $FeO–SiO_2$

Fig. 1. Binary phase diagram of $FeO–SiO_2$ system

Copper Mines (Замбия) и др. [6—8]. Использование диоксида кремния в качестве флюсующей добавки существенно облегчает процесс окислительной продувки сульфидного сырья ввиду формирования шлаков с достаточно низкой температурой плавления. Двухкомпонентная диаграмма $FeO—SiO_2$ представлена на рис. 1.

Однако изменение состава шихты при сохранении окислительного потенциала системы, нарушение режимов технологического процесса, увеличение количества окислителя, дефицит природного газа, подаваемого для компенсации тепла, и прочее могут приводить к образованию тугоплавких соединений в печном пространстве пирометаллургического агрегата, которые представлены шпинелями вариативного состава, содержащими цветные металлы [9; 10].

Начиная с 2019 г. в ЗФ НН на фоне существенного изменения состава шихты, перерабатываемой в печи Ванюкова на Медном заводе (МЗ), наблюдаются существенные технологические нарушения в нормальном ходе плавки [11; 12], одним из которых было ухудшение протока расплавов по причине уменьшения площади сечения переточного отверстия. Причиной снижения сечения протока явилось появление в составе продуктов плавки нового атипичного продукта — так называемого промежуточного слоя, образующего отдельную оксидную фазу с включениями сульфидной фазы, которая занимает промежуточное положение на границе шлака и штейна [13]. Ее состав имел неясную природу, что потребовало его изучения и условий возникновения этой фазы.

Аналогичные ситуации складывались и при эксплуатации самого распространенного плавильного процесса для переработки сульфидных медных и никелевых концентратов — плавки во взвешенном состоянии [14—18]. Образованный промежуточный слой по мере насыщения магнетитом приводил к формированию твердой фазы с последующим ее выпадением на подине печи и в ее шлаковом торце. При модернизации процесса с целью управления рисками образования настыли был реализован комплекс мер технологического и технического характера, а также ряд изменений как по аппаратурному оформлению процесса, так и по технологии его ведения. В частности, на никелевом заводе Kalgoorlie компании WMC (Австралия) для снижения температуры плавления и повышения жидкотекучести шлака в шихту добавляли негашеную известь, повышали температуру процесса и шлака до 1360 °C, совмещали процесс плавки и обеднения в одном агрегате за счет установки в отстойной зоне 6 электродов [19—22].

Цель настоящей работы состояла в определении механизма и условий образования промежу-

точного гетерогенного слоя в процессе плавки в печах Ванюкова Медного завода ЗФ НН и разработке рекомендаций для стабильной работы этой стадии производства.

Методика исследований

Для проведения исследований использовался образец промежуточного слоя, отобранный в октябре 2023 г. Его формирование в этот период было обусловлено ухудшением состава перерабатываемой шихты. Образец представлял собой оксисульфидный продукт (рис. 2), в котором условно выделены разновидности оксидной и сульфидной частей промежуточного слоя. В рамках настоящей работы обе фазы изучали по отдельности.

Исследования атипичного продукта плавки проводились при использовании термогравиметрического (ТГА), дифференциально-термического (ДТА) методов, дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа (РФА) [23—25], растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Стоит отметить, что набор данных методов широко применяется в решении задач, связанных с рециклингом техногенного сырья и переработки шлаков цветной металлургии [26—32].

Исследования методом РФА проводились на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD7000 (Япония), термический анализ (ДТА и ТГА) — при использовании термогравианализаторов Setsys Evolution-1750 (Setaram) и NETZCH STA 409 PC/PG (Германия), РЭМ и РСМА — на растровом электронном микроскопе Tescan 5130MM, оснащенном энергодисперсионным детектором (Oxford Instruments) с системой микроанализа INCA Energy и YAG-кристаллом в качестве детектора отраженных электронов. При анализе веществ методами аналитической химии использовались атомно-эмиссионные спектрометры iCAP 6500 Duo SSEA и iCAP 7600 Radial фирмы Thermo Scientific (США). Термодинамическое моделирование осуществлялось с помощью программного пакета FactSage (версия 6.4.1, 2012 г.).

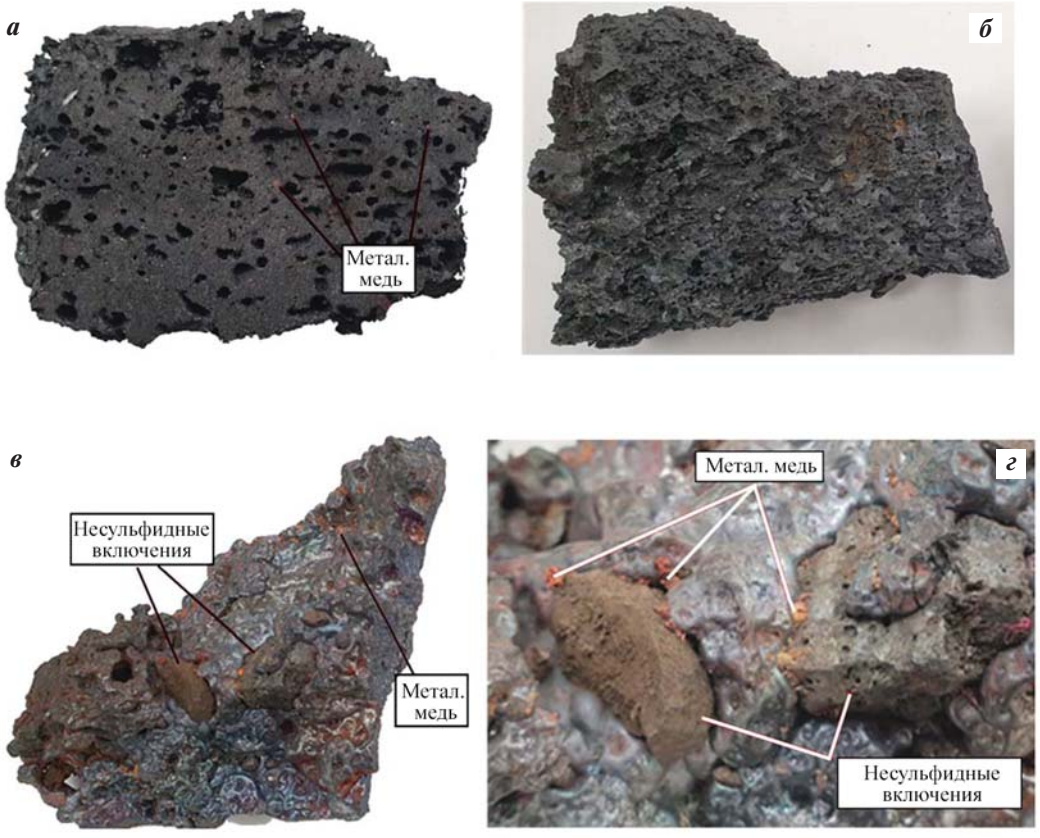


Рис. 2. Общий вид атипичного продукта плавки – промежуточного слоя: оксидной (***а***, ***б***) и сульфидной (***в***, ***г***) фаз

Fig. 2. General view of the atypical smelting product – intermediate layer: oxide phase (***а***, ***б***) and sulfide phase (***в***, ***г***)

Таблица 1. **Элементный состав исследуемых проб**

Table 1. Elemental composition of the analyzed samples

Наименование	Содержание, мас. %												
	Fe	Ni	Si	Cu	Al	Ti	Mg	Zn	Na	Ca	Co	K	S
Оксидная часть	31,77	8,87	7,96	3,59	2,38	2,34	2,29	0,79	0,75	0,62	0,54	0,21	0,18
Сульфидная часть	0,32	5,19	0,49	59,27	0,29	0,13	0,15	–	0,2	–	–	–	33,74

Содержания основных элементов в сульфидной и оксидной частях промежуточного слоя представлены в табл. 1.

Результаты исследования сульфидной фазы

Исследования элементного состава (см. табл. 1), результаты РФА (рис. 3), РЭМ и РСМА (рис. 4) сульфидной фазы показали, что она близка к типичному составу медного штейна. Результаты валового анализа проб (табл. 1) находятся в соответствии с данными об их фазовом составе, полученными методами РФА, РЭМ и РСМА. Основными компонентами сульфидной части промежуточного слоя являются Cu (59,27 %[1]) и S (33,74 %), также отмечено высокое содержание Ni (5,19 %). Концентрации остальных элементов не превышают 0,5 %. По данным РФА основным компонентом сульфидной части является халькозин (Cu_2S) (рис. 3). Данные РЭМ и РСМА дополняют минералогический состав пробы следующими фазами: металлические фазы растворов на основе Cu—Ni-сплава

[1] Здесь и далее имеются в виду масс. %, если не указано иное.

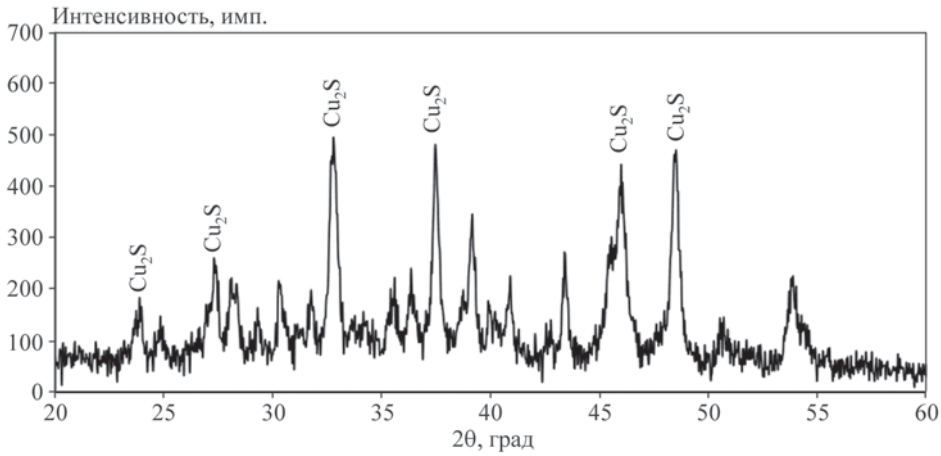


Рис. 3. Рентгенограмма сульфидной части (промежуточного слоя)

Fig. 3. *X*-ray diffraction pattern of the sulfide portion of the intermediate layer

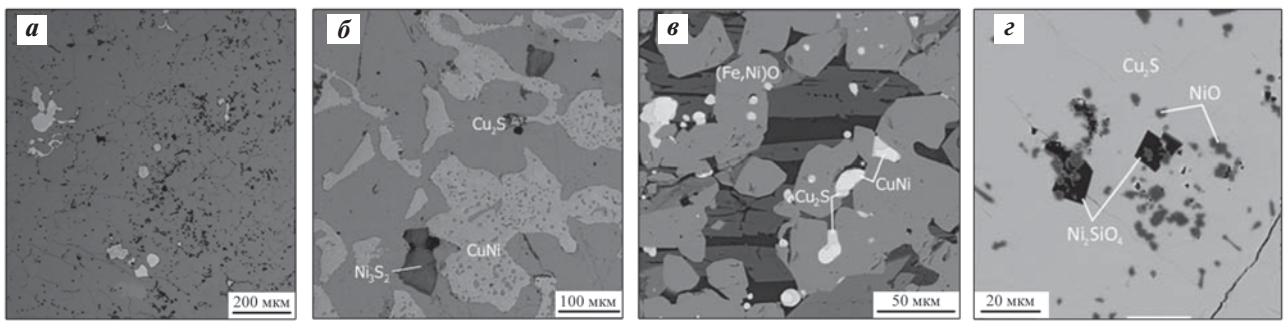


Рис. 4. Общий вид проб сульфидной части (***а***) и распределение фаз (***б–г***) в исследуемой пробе

Fig. 4. General view of the sulfide sample (***а***) and phase distribution (***б–г***) in the analyzed material

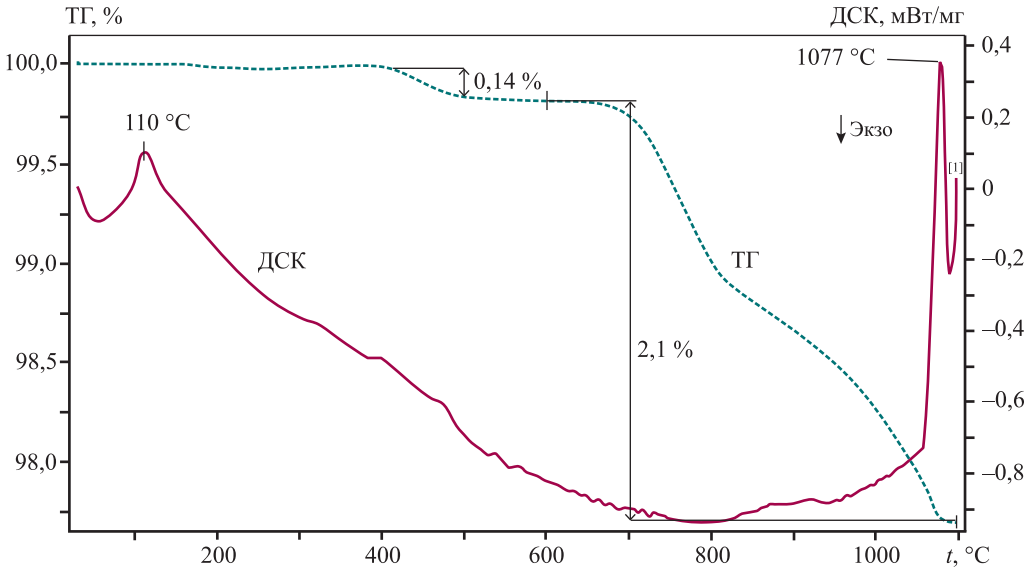


Рис. 5. Общий вид результатов ТГА и ДСК для сульфидной части промежуточного слоя

Fig. 5. Thermogravimetric and differential scanning calorimetry (DSC) results for the sulfide portion of the intermediate layer

(рис. 4, *в*), скелетные кристаллы бунзенита (NiO) (рис. 4, *в*, *г*), более редкие минералы группы оливина — либенбергит (Ni_2SiO_4) (рис. 4, *г*) и хизлевудит (Ni_3S_2) (см. рис. 4, *б*).

Проведенное исследование сульфидной части промежуточного слоя показало, что она представляет собой самостоятельные фазы сульфидов и металлов в структуре тугоплавкой оксидной фазы.

ТГА и ДТА сульфидной фазы выполнены в инертной среде аргона при скорости нагрева образца 30 °С/мин до температуры 1100 °С. Полученная термограмма представлена на рис. 5. Из его данных видно, что, начиная с температуры 400 °С, происходит постепенное уменьшение массы образца, которое ускоряется при $t > 700$ °С. Это может быть связано с выделением серы из Cu_2S (дигенит) в результате перехода из β-формы в δ-форму Cu_2S или же с диссоциацией δ-формы Cu_2S с дальнейшим переходом серы в газовую фазу. Кажущийся эндотермический эффект при $t = 110$ °С может быть связан с большой массой навески (101 мг), что привело к сильному смещению базовой линии ДСК. При $t = 1077$ °С и 1100 °С отмечены эндотермические эффекты, обусловленные фазовым переходом и последующим плавлением Cu_2S ($t = 1067$ °С и 1105 °С на диаграмме) [33].

Результаты исследования оксидной фазы

В оксидной части промежуточного слоя основными элементами являются Fe (31,77 %) и O (37,35 %). В подчиненном количестве отмечены Ni и Si (~8 %), Cu, Al, Ti, Mg (~2÷3 %), содержание остальных элементов не превышает 1 %.

Результаты исследования оксидной фазы методом РФА (рис. 6) показывают, что проба состоит из шпинельной фазы (магнетит), делафоссита, куприта, тетрагональной модификации SiO_2 и форстерита. РЭМ и РСМА дополнительно выявили, что она однородна по составу и строению. Основа пробы представлена оксидными фазами вариантного состава, а суммарное их содержание в пробе ~80÷95 об. %. Помимо указанных выше в пробе присутствуют следующие фазы: сложная силикатная составляющая в количестве 10—15 об. % (пироксен, клинопироксен), корольки на основе металлической меди с небольшим содержанием железа крупностью до 160 мкм, объемная доля которых не превышает 0,1 об. % и металлическая медь с включениями оксида меди (I).

Изображения микроструктур оксидной фазы представлены на рис. 7.

Дополнительные исследования объекта, как и в случае с сульфидной частью, проводились при использовании методов ТГА и ДТА. Исследования образца оксидной части выполнялись в двух средах: инертной (Ar) и окислительной (O_2). Скорость нагрева до температуры 1450 °С в обоих случаях составляла 15 °С/мин, охлаждения — 30 °С/мин. Термограмма оксидной части пробы промежуточного слоя представлена на рис. 8. Анализ показал, что ее масса в инертной атмосфере не изменяется. Вместе с тем можно отметить два эндотермических

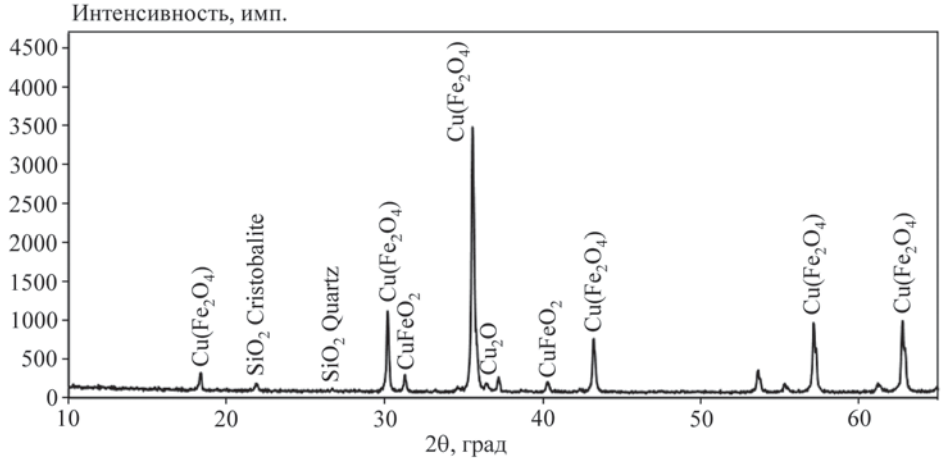


Рис. 6. Рентгенограмма оксидной части промежуточного слоя

Fig. 6. *X*-ray diffraction pattern of the oxide portion of the intermediate layer

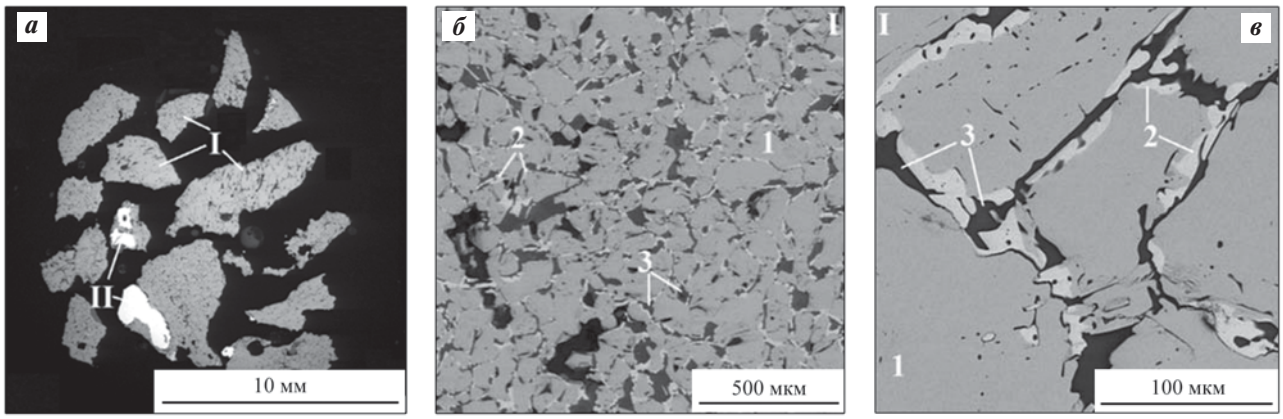


Рис. 7. Общий вид проб оксидной части (***а***) и распределение фаз (***б***, ***в***) в исследуемой пробе

а: I – шлаковые частицы, II – донная фаза

б, ***в***: *1* – оксид железа, *2* – оксид железа-меди, *3* – силикатная составляющая

Fig. 7. General view of the oxide sample (***а***) and phase distribution (***б***, ***в***) in the analyzed material

а: I – slag particles, II – bottom phase

б, ***в***: *1* – iron oxide, *2* – copper-iron oxide, *3* – silicate phase

эффекта, которые начинаются при температурах 1057 °С (пик при 1110 °С) и 1355 °С. Пик второго эффекта не был определен ввиду недостаточно высокой температуры эксперимента (1450 °С) из-за ограничений в работе оборудования. Первый эффект свидетельствует о плавлении металлической меди, которая присутствует в промежуточном слое. Второй эффект можно отнести к началу плавления магнетита, однако полноценное плавление его основной фазы при этих температурах не наблюдалось, что подтверждается, в том числе, и литературными данными [34; 35], где температура плавления магнетита превышает 1590 °С.

В случае окислительной атмосферы на рис. 8, *в*, *г* наблюдаются 2 экзотермических эффекта, которые сопровождаются набором массы, что может быть обусловлено частичным окислением металлической, или 1-валентной меди (Cu_2O, $CuFeO_2$) и последующим разложением при $t >$ > 1000 °С до 2-валентного оксида меди.

Как видно из представленных данных, сформированная при высокой температуре фаза на основе магнетита не может быть разрушена без дополнительных мер и изменения рабочего процесса, так как характеризуется высокой температурой плавления. С другой стороны, высокоокислительный потенциал системы, в котором реализуется переработка сульфидов руды или концентратов в печах Ванюкова, не позволит восстановить ранее образовавшиеся переокисленные упорные оксиды

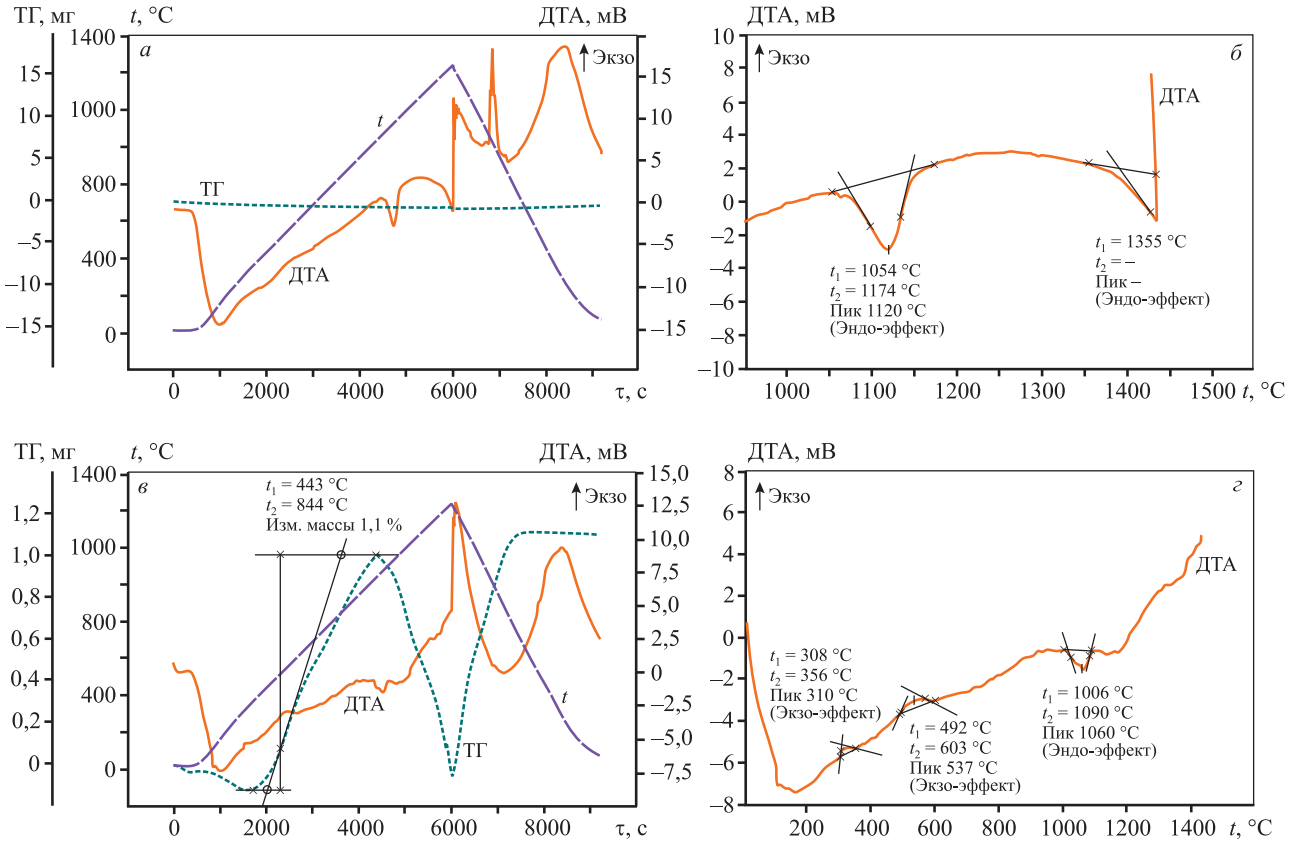


Рис. 8. Общий вид результатов ТГА и ДТА для оксидной части промежуточного слоя в атмосфере аргона (***а***, ***б***) и кислорода (***в***, ***г***)

Fig. 8. TGA and DTA results for the oxide portion of the intermediate layer in argon (***а***, ***б***) and oxygen (***в***, ***г***) atmospheres

на основе железа. Причиной формирования промежуточного слоя является в первую очередь нарушение режима работы печного агрегата, когда коэффициент расхода кислорода не соответствует составу перерабатываемой шихты.

В связи с этим были выполнены термодинамические расчеты, которые позволят оценить условия формирования твердой фазы для составов, близких к режимным параметрам работы печи Ванюкова на МЗ.

Термодинамические расчеты окисления медного сульфидного сырья

В табл. 2 представлены исходные составы веществ, участвующих в термодинамических расчетах, близких к исходным веществам, которые используются на Медном заводе ЗФ НН. Расчеты выполнены при использовании программного комплекса FactSage [36].

Расчеты проводились в 4 этапа. На первом — определяли параметры процесса при t = 1300 °C для получения штейнов заданного состава (Fe ~15 %) и содержания диоксида кремния в шлаке на уровне 30 %, что близко к продуктам, получаемым на медном производстве ЗФ НН. Важным условием этой стадии являлось отсутствие формирования твердых фаз в рассматриваемой системе. На втором этапе фиксировали полученные данные и изменяли температуру с целью определения граничных условий, при которых формируются тугоплавкие соединения. На третьем этапе оценивали влияние добавки медного концентрата, полученного при флотационном разделении никелевого шлака медного производства, на формирование твердой фазы в рассматриваемой системе при t = 1250 °C, содержании железа в штейне на уровне 15 % и SiO_2 в шлаке порядка 30 % в «базовой» точке, т.е. без добавления медного концентрата от разделения никелевого шлака. На четвертом этапе для шлака первого этапа, у которого отсутствует твердая фаза, выполняли расчет по оценке влияния окислительного потенциала системы (добавка кислорода) на фор-

Таблица 2. **Содержание основных компонентов в исходных веществах**

Table 2. Content of major components in the input feedstock materials

Наименование	Содержание, мас. %									
	Ni	Cu	Co	Fe	S	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	O_2
Металлсодержащая шихта	2,04	24,46	0,11	34,16	21,77	4,65	1,02	1,08	1,45	3,84
Флюс	–	–	–	2,51	0,16	78	2,46	5,41	1,46	0,96
Медный концентрат флотации никелевого шлака	10,44	53,25	0,167	12,95	10,5	4,35	1,10	0,59	1,26	4,4
Окислитель	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100

мирование твердой фазы при фиксированной температуре 1250 °C.

Таким образом, на первом этапе были проведены термодинамические расчеты и определены условия формирования донной фазы, содержащей ~15 % железа, при этом концентрация диоксида кремния в шлаке составляет ~30 %. Результаты получены при следующих условиях: добавки кислорода и кварцита составляли 14,8 и 17 отн. % от металлсодержащей шихты, температура процесса — 1300 °C.

На основании определенных первоначальных параметров осуществлялись расчеты 2—4-го этапов настоящей работы. При этом использовались твердые растворы, существующие в базах данных программного обеспечения: шпинель вида AB_2O_4 или A_3O_4 (степень окисления 2+ и 3+), монооксид вида A_xO, клинопироксен $(A,B)_2SiO$, ортопироксен $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$, волластонит $CaSiO_3$, силикат кальция Ca_2SiO_4, оливин $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, кордиерит $Al_4Fe_2Si_5O_{18}$ и муллит $Al_6Si_2O_{13}$. На рис. 9 и 10 представлены результаты расчетов с наиболее стабильными фазами в рассматриваемом температурном диапазоне. Как видно, для текущих условий расчета и составов (см. табл. 2) активное формирование твердой фазы начинается при $t < 1225$ °C. Она состоит из фазы магнетита (шпинели), в основе которой ~25 отн. % Fe_3O_4, а также фазы группы клинопироксенов, которые состоят из железных, магниевых и железокальциевых силикатов $xFeSi_2O_6$ (где x = Mg, Ca, Fe, Fe^{3+}), содержание которых составляет ~75 отн. %.

На рис. 9, *б* представлены результаты расчетов по влиянию добавки медного концентрата флотационного разделения никелевых шлаков медного производства на формирование тугоплавких фаз. Полученный продукт, согласно данным табл. 2, характеризуется пониженным содержанием серы, наличием шлакообразующих компонентов и оксидов цветных металлов и железа. Согласно представленным данным, при t = 1250 °C добавка медного концентрата от флотационного разделе-

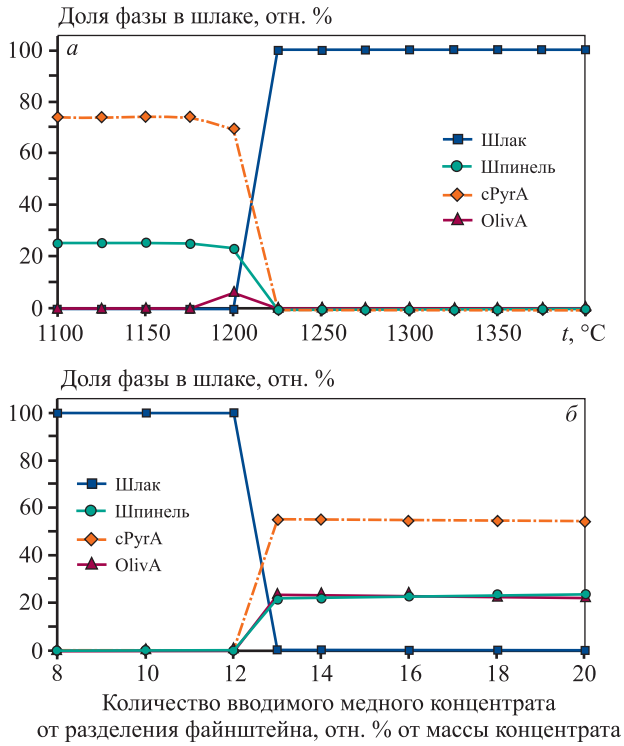


Рис. 9. Формирование твердой фазы в шлаке в зависимости от температуры процесса при окислении медной металлсодержащей сульфидной шихты (***а***) и от количества вводимого медного концентрата от разделения файнштейна (***б***)

Шпинель вида AB_2O_4 или A_3O_4 (степень окисления 2+ и 3+); cPyrA – клинопироксен вида $(A,B)_2SiO_6$; OlivA – оливин $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$; A и B – Fe, Fe^{3+}, Mg, Ca, Al и др.

Fig. 9. Solid phase formation in slag as a function of (***a***) process temperature during oxidation of a copper-bearing sulfide charge and (***б***) the amount of copper concentrate (from white metal slag flotation) added to the charge

Spinel-type phase AB_2O_4 or A_3O_4 (oxidation states 2+ and 3+); cPyrA – clinopyroxene $(A,B)_2SiO_6$; OlivA – olivine $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$; A and B = Fe, Fe^{3+}, Mg, Ca, Al, etc.

ния никелевого шлака второго периода медного конвертирования в количестве более чем 13 отн. % от массы перерабатываемой металлсодержащей шихты приводит к формированию тугоплавких фаз, которые негативно влияют на процесс переработки сырья.

Далее в работе рассматривалось поведение шлака, полученного в заданных условиях при увеличении кислородного потенциала системы. Согласно данным, представленным на рис. 10, введение в систему более 1 отн. % кислорода от количества шлака приводит к нарушению равновесия и формированию железной шпинели, близкой по составу к анализируемой в первой части работы. С ростом окислительного потенциала системы доля шпинели растет, что будет затруднять процесс плавки и приводить к формированию промежуточного слоя, богатого включениями сульфидной фазы.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что отклонение работы пирометаллургического агрегата от нормированных показателей как при изменении состава шихты и сохранении окислительного потенциала, так и при увеличении окислительного потенциала при стабильном составе шихты приводят к формированию тугоплавких соединений, которые не могут быть разрушены в текущих условиях переработки и, как следствие, нарушают работу печи. Разрушение тугоплавких фаз, формирующихся при высокой температуре в печном агрегате, возможно за счет

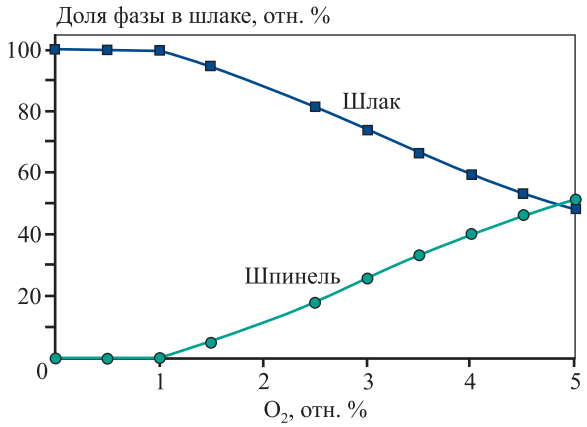


Рис. 10. Формирование твердой фазы в шлаке в зависимости количества окислителя, поступающего в систему

Шпинель вида AB_2O_4 или A_3O_4 (степень окисления 2+ и 3+)

Fig. 10. Solid phase formation in slag as a function of oxidant addition to the system

Spinel-type phase AB_2O_4 or A_3O_4 (oxidation states 2+ and 3+)

химического взаимодействия при работе на бедных по содержанию меди штейнах или применения металлизированных и углеродсодержащих продуктов. Подходы к разрушению тугоплавких соединений в печах взвешенной плавки были рассмотрены в работах [37; 38].

Заключение

Проведенные исследования позволили определить содержание атипичного продукта печей Ванюкова и фазовый состав сульфидной и оксидной частей промежуточного слоя. Основу сульфидной фазы составляет халькозин (Cu_2S), а оксидная часть состоит из шпинельной фазы, делафоссита ($CuFeO_2$), куприта (Cu_2O), клинопироксена состава $W_{1-p}(X,Y)_{1+p}[Z_2O_6]$, где W — Na, Ca; X — Mg, Fe^{2+}, Mn, Ni, Li; Y — Al, Fe^{3+}, Cr, Ti; Z — Si, Al.

Проведенные исследования методами ТГА и ДТА показали, что масса сульфидной части при нагреве в инертной атмосфере снижается на 2 % отн. за счет удаления серы из Cu_2S_{1+x} до стехиометрического Cu_2S. При t = 1077 и 1100 °С отмечаются эндотермические эффекты, которые связаны с фазовым переходом и последующим плавлением Cu_2S (t = 1067 и 1105 °С на диаграмме рис. 5). Полученные результаты показывают, что данная фаза в условиях плавки в печи Ванюкова находится в жидком состоянии, а ее присутствие в промежуточном слое обусловлено механическим видом потерь в более тугоплавкой фазе.

Оксидная часть в инертной атмосфере не меняет своей массы. При этом можно отметить 2 эндотермических эффекта при t = 1057 °С (пик 1110 °С) и 1355 °С, что соответствует началу плавления оксидов металлов железа, богатых оксидами никеля и меди.

Стабильное ведение технологического процесса по переработке шихты текущего состава в печи Ванюкова, исключающее образование тугоплавких шпинелей, ограничивается следующими факторами:

— температурой шлакового расплава не менее 1225 °С;
— долей медного концентрата от разделения никелевого шлака в составе шихты печи Ванюкова не более 13 отн. %;
— отсутствием избыточного окислительного потенциала системы шлакового расплава (не более 1 отн. % кислорода).

Полученные результаты показывают, что только регулированием температуры процесса плавки

удаление промежуточного слоя из печи невозможно, так как процессы в печи Ванюкова ведутся при более низких ее значениях (до 1350 °С).

Таким образом, наиболее рациональным способом борьбы с такого рода атипичными продуктами является контроль состава шихты и общих параметров ведения процесса. В случае образования промежуточного слоя наиболее эффективными способами его разрушения будут химическое взаимодействие с бедными штейнами, металлизированными и углеродсодержащими продуктами, а также работа на бедных штейнах для снижения окислительного потенциала процесса.

Результаты настоящей работы легли в основу рекомендаций по стабильному ведению процесса плавки в печах Ванюкова Медного завода в условиях изменяющейся номенклатуры перерабатываемого сырья.

Список литературы/References

1. Вурдова Н.Г., Голубев О.В., Неделин С.В., Петелин А.Л., Полулях Л.А., Черноусов П.И. Рециклинг: Учебник. М.: МИСИС, 2020. 746 с.
2. Kandalam A, Reuter MA, Stelter M, Reinmöller M, Gräbner M, Richter A, et al. A review of top-submerged lance (TSL) processing. Part I: Plant and reactor engineering. *Metals*. 2023;13(10):1728. http://dx.doi.org/10.3390/met13101728
3. Kandalam A, Reuter MA, Stelter M, Reinmöller M, Gräbner M, Richter A, et al. A Review of top submerged lance (TSL) processing. Part II: Thermodynamics, slag chemistry and plant flowsheets. *Metals*. 2023;13(10): 1742. http://dx.doi.org/10.3390/met13101742
4. Liu Z, Xia L. The practice of copper matte converting in China. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* . 2018;128(1-2):117—124. http://dx.doi.org/10.1080/25726641.2018.1543147
5. Shibasaki T, Hayashi M. Top-blown injection smelting and converting: The Mitsubishi process. *JOM*. 1991;43(9):20—26. http://dx.doi.org/10.1007/bf03222230
6. Swinbourne D.R., West R.C., Reed M.E., Sheeran A. Computational thermodynamic modelling of direct to blister copper smelting. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2011;120(1):1—9. http://dx.doi.org/10.1179/1743285510y.0000000003
7. Chen Ch., Zhang L., Jahanshahi Sh. Application of MPE model to direct-to-blister flash smelting and development of minor elements. In: *Copper International Conference: Proceeding of Copper 2013* (Santiago, Chile, 2013). P. 857—871. https://doi.org/10.13140/2.1.4067.1360
8. Taskinen P., Kojo I. Fluxing options in the direct-to-blister copper smelting. In: *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slages, Fluxes and Salt — Molten 2009*. (Santiago, Chile, 2009). P. 1139—1151.
9. Sun Y.Q., Chen M., Cui Z.X., Contreras L., Zhao B.J. Phase equilibria of ferrous-calcium silicate slags in the liquid/spinel/white metal/gas system for the copper converting process. *Metallurgical and Materials Transactions: B*. 2020;5(51):2012—2020. https://doi.org/10.1007/s11663-020-01887-9
10. Xie S., Zhao B.J. Phase equilibrium studies of nonferrous smelting slags: A review. *Metals*. 2024;14(278): 1—19. https://doi.org/10.3390/met14030278
11. Крупнов Л.В., Мидюков Д.О., Малахов П.В. Направления поддержания сырьевой базы медно-никелевой подотрасли. *Обогащение руд*. 2022;2:37—41. https://doi.org/10.17580/or.2022.02.06
Krupnov L. V., Midyukov D. O., Malakhov P. V. Ways to cover the raw material demand in the copper-nickel sector. *Obogashchenie rud*. 2022;2:37—41. (In Russ.). https://doi.org/10.17580/or.2022.02.06
12. Крупнов Л.В., Цымбулов Л.Б., Малахов П.В., Озеров С.С. Работа автогенных агрегатов в Заполярном филиале компании «Норникель» при переработке сырья с пониженным энергетическим потенциалом. *Цветные металлы*. 2022;2:40—48. https://doi.org/10.17580/tsm.2022.02.05
Krupnov L.V., Tsymbulov L.B., Malakhov P.V., Ozerov S.S. Operation of autogenous units in the Polar Division of Norilsk Nickel during processing of raw materials with reduced energy potential. *Tsvetnyye metally*. 2022;2:40—48. (In Russ.). https://doi.org/10.17580/tsm.2022.02.05
13. Крупнов Л.В., Румянцев Д.В., Попов В.А., Малахов П.В., Каверзин А.В. Технические решения по улучшению условий эксплуатации печей Ванюкова при переработке техногенного сырья. *Металлург*. 2024;4:106—111. https://doi.org/10.52351/00260827_2024_4_106
Krupnov L.V., Rumyantsev D.V., Popov V.A., Malakhov P.V., Kaverzin A.V. Technical solutions to improve operating conditions of Vanyukov furnace while processing technogenic feed. *Metallurg*. 2024;4:106—111. (In Russ.). https://doi.org/10.52351/00260827_2024_4_106
14. Taskinen P, Jokilaakso A. reaction sequences in flash smelting and converting furnaces: An in-depth view. *Metallurgical and Materials Transactions: B*. 2021; 52(5):3524—3542. http://dx.doi.org/10.1007/s11663-021-02283-7

15. Крупнов Л.В. Механизм образования тугоплавкой настыли в печах взвешенной плавки и способы ее устранения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб, Национальный минерально-сырьевой ун-т «Горный», 2015. 19 с.
16. Kaur R., Nexhip C., Krippner D., George-Kennedy D., Routledge M. "Double Flash" technology after 16 years. In: *Papers to be presented at the thirteenth International Flash Smelting Congress* (2—8 October 2011, Zambia). Livingstone, Africa, 2011. 13 p.
17. Jiménez F., Ramos M., Pérez I. A review of recent improvements to control weak acid production at the Huelva smelter. In: *Papers to be presented at the thirteenth International Flash Smelting Congress* (2—8 October 2011, Zambia). Livingstone, Africa, 2011. 22 p.
18. Crundwell F.K., Moats M.S., Ramachandran V., Robinson T.G., Davenport W.G. Flash smelting of nickel sulfide concentrates. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*. 2011;215—232. http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-096809-4.10018-8
19. Zhao B., Hayes P., Jak E. Effects of CaO, Al_2O_3 and MgO on liquidus temperatures of copper smelting and converting slags under controlled oxygen partial pressures. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2013;49(2):153—159. http://dx.doi.org/10.2298/jmmb120812009z
20. Xie S., Yuan X., Liu F., Zhao B. Control of copper content in flash smelting slag and the recovery of valuable metals from slag. *A Thermodynamic Consideration Metals*. 2023;13(1):153. http://dx.doi.org/10.3390/met13010153
21. Kojo I., Storch H. Copper production with Outokumpu flash smelting: an update. In: *International Symposium on Sulfide smelting 2006. Vol. 8: Sohn International Symposium. Advanced Processing of Metals and Materials. The Minerals, Metals & Materials Society*. San Diego, California, USA, 2006. P.225—238.
22. Wang G., Cui Y., Li X., Shi R., Yang J., Yang S. et al. Structure and adaptability of Fe_xO—SiO_2—MgO—15 wt. % CaO—0.026 wt. % NiO slag with the Fe/SiO_2 mass ratio of 1.2 in flash matte smelting. *Ceramics International*. 2023;49(2):2531—2539. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.232
23. Якимов И.С. Система рентгенофазовой идентификации существенно многофазных материалов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007;11(73):32—37.
Yakimov I.S. System of *X*-ray phase identification of essentially multiphase materials. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2007;11(73):32—37. (In Russ.).
24. Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е. Регуляризированный мультирефлексный метод ссылочных интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллических материалов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009;12(76):71—80.
Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina O.E. Regularized multireflex method of reference intensities for quantitative *X*-ray phase analysis of polycrystalline materials. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2009;12(76):71—80. (In Russ.).
25. Пиксина О.Е., Ружников С.Г., Дубинин П.С. Рентгеновский спектральный анализ: Методические указания. Материаловедение и технология новых материалов. Красноярск: СибФУ, 2012. 43 с.
26. Kolesnikov A.S. Kinetic investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2015;56(1):1—5. https://doi.org/10.3103/S1067821215010113
27. Kolesnikov A.S., Serikbaev B.E., Kenzhibaeva G.S., Botabaev N.E., Shapalov S.K., Kolesnikova O.G., Iztleuov G.M., Suigenbayeva A.A., Asylbekova D.D., Ashirbaev K.A., Kolesnikova V.A., Zolkin A.L., Isaev G.I., Alchinbaeva O.Z., Kutzhanova A.N. Processing of nonferrous metallurgy waste slag for its complex recovery as a secondary mineral raw material. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2021;62(4):375—380. https://doi.org/10.1007/s11148-021-00611-7
28. Kolesnikov A.S., Kenzhibaeva G.S., Botabaev N.E., Kutzhanova A.N., Iztleuov G.M., Suigenbaeva A.Z., Ashirbaev K.A., Kolesnikova O.G. Thermodynamic modeling of chemical and phase transformations in a waelz process-slag — carbon system. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2021;61(3):289—292. https://doi.org/10.1007/s11148-020-00474-4
29. Kolesnikov A., Fediuk R., Amran M., Klyuev S., Klyuev A., Volokitina I., Naukenova A., Shapalov S., Utelbayeva A., Kolesnikova O., Bazarkhankyzy A. Modeling of non-ferrous metallurgy waste disposal with the production of iron silicides and zinc distillation. *Materials*. 2022;15(7):1—14. https://doi.org/10.3390/ma15072542
30. Zhanikulov N., Kolesnikov A.S., Taimasov B.T., Zhakipbayev B.Y., Shal A.L. Influence of industrial waste on the structure of environmentally friendly cement clinker. *Complex Use of Mineral Resources*. 2022;4(323):84—91. https://doi.org/10.31643/2022/6445.44
31. Kolesnikov A.S. Thermodynamic simulation of silicon and iron reduction and zinc and lead distillation in zincoligonite ore-carbon systems. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014;55(6):513—518. https://doi.org/10.3103/S1067821214060121
32. Donayev A., Kolesnikov A., Shapalov Sh., Sapargaliyeva B., Ivakhniyuk G. Studies of waste from the mining and me-

tallurgical industry, with the determination of its impact on the life of the population. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*. 2022;4(454):55—68. https://doi.org/10.32014/2022.2518-170x.200

33. Sharma R.C., Chang Y.A. A thermodynamic analysis of the copper-sulfur system. *Metall Transactions: B*. 1980;11:575—583. https://doi.org/10.1007/BF02670137
34. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П., Дриц М.Е. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
35. Levin M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase diagrams for ceramists. The American Ceramic Society. Columbus, Ohio. 1964. 601 p.
36. Bale C. W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S. A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.H., Kang Y.B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C.. Sangster J., Spencer P., Van Ende M-A. FactSage thermochemical software and databases 2010—2016. *Calphad*. 2016;54:35—53. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002
37. Крупнов Л.В., Старых Р.В., Петров А.Ф. Механизм формирования тугоплавкой настыли в печах взвешенной плавки Надеждинского металлургического завода. *Цветные металлы*. 2013;(2):46—49.
Krupnov L.V., Starykh R.V., Petrov A.F. Mechanism of formation of refractory crust in flash smelting furnaces of Nadezhda metallurgical plant. *Tsvetnye metally*. 2013;(2):46—49. (In Russ.).
38. Крупнов Л.В., Пахомов Р.А., Каверзин А.В., Косов Я.И., Малахов П.М. Изучение свойств промежуточного слоя печей Ванюкова при переработке медного никельсодержащего сырья. В сб.: *Сборник докладов 12-го международного конгресса Цветные Металлы и Минералы — 2024*. (Красноярск, 09—13 сентября 2024 г.). Красноярск: Научно-инновационный центр, 2024. С. 883—888.

Информация об авторах

Леонид Владимирович Крупнов – к.т.н., гл. металлург, начальник управления технологического планирования и контроля научно-технического департамента, Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель»; доцент кафедры металлургии цветных металлов, Заполярный государственный университет им. Н.М. Федоровского.
https://orcid.org/0009-0008-7451-9610
E-mail: KrupnovLV@nornik.ru

Роман Александрович Пахомов – к.т.н., ст. науч. сотрудник департамента по исследованиям и разработкам лаборатории пирометаллургии, ООО «Институт Гипроникель».
https://orcid.org/0000-0002-9099-8059
E-mail: Pakhomovra@gmail.com

Антон Викторович Каверзин – ст. преподаватель кафедры металлургии цветных металлов, Заполярный государственный университет им. Н.М. Федоровского.
https://orcid.org/0009-0001-4985-0044
E-mail: KaverzinAV@norvuz.ru

Ярослав Игоревич Косов – к.т.н., науч. сотрудник департамента по исследованиям и разработкам лаборатории пирометаллургии, ООО «Институт Гипроникель.
https://orcid.org/0000-0001-7993-2799
E-mail: KosovYaI@nornik.ru

Павел Вячеславович Малахов – гл. инженер Центра инженерного сопровождения производства, Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель».
https://orcid.org/0009-0006-7189-5616
E-mail: MalakhovPV@nornik.ru

Information about the authors

Leonid V. Krupnov – Cand. Sci. (Eng), Chief Metallurgist, Head for Process Planning and Monitoring at the Science and Technology Department, Polar Division of PJSC «MMC «Norilsk Nickel»; Associate Professor at the Department of Non-Ferrous Metallurgy, N.M. Fedorovsky Polar State University.
https://orcid.org/0009-0008-7451-9610
E-mail: KrupnovLV@nornik.ru

Roman A. Pakhomov – Cand. Sci. (Eng), Senior Researcherof the Department of Research and Development of the Pyrometallurgy laboratory, LLC Gipronikel Institute.
https://orcid.org/0000-0002-9099-8059
E-mail: Pakhomovra@gmail.com

Anton V. Kaverzin – Senior Lecturer, Department of Non-Ferrous Metallurgy, N.M. Fedorovsky Polar State University.
https://orcid.org/0009-0001-4985-0044
E-mail: KaverzinAV@norvuz.ru

Yaroslav I. Kosov – Cand. Sci. (Eng), Researcher, Department of Research and Development of the Pyrometallurgy laboratory, LLC Gipronikel Institute.
https://orcid.org/0000-0001-7993-2799
E-mail: KosovYaI@nornik.ru

Pavel V. Malakhov – Main Engineer, Center for Engineering Support of Production, Polar Division of PJSC «MMC «Norilsk Nickel».
https://orcid.org/0009-0006-7189-5616
E-mail: MalakhovPV@nornik.ru

Вклад авторов

Л.В. Крупнов – формирование основной концепции, научное руководство, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Р.А. Пахомов – осуществление расчетов, курирование проведения экспериментальных исследований (ТГА и ДТА, РЭМ и РСМА и др.), подготовка текста статьи.

А.В. Каверзин – подготовка и проведение экспериментов, выполнение расчетов, анализ результатов исследований.

Я.И. Косов – корректировка и оформление текста, анализ результатов исследований, корректировка выводов.

П.В. Малахов – обеспечение ресурсами, подготовка и проведение экспериментов, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Contribution of the authors

L.V. Krupnov – development of the main concept, scientific supervision, formulation of the research goals and objectives, preparation of the manuscript, formulation of conclusions.

R.A. Pakhomov – thermodynamic modeling, supervision of experimental studies (TGA, DTA, SEM, EPMA, etc.), contribution to manuscript preparation.

A.V. Kaverzin – experiment setup and execution, thermodynamic calculations, analysis of experimental results.

Ya.I. Kosov – text editing and formatting, analysis of research results, refinement of conclusions.

P.V. Malakhov – resource support, planning and execution of experiments, contribution to the conceptual framework, formulation of research goals and objectives, manuscript writing, and conclusion development.

Статья поступила в редакцию 23.08.2024, доработана 20.11.2024, подписана в печать 25.11.2024

The article was submitted 23.08.2024, revised 20.11.2024, accepted for publication 25.11.2024

УДК 66.087.97
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-19-29

Научная статья
Research article

Спектроскопические исследования мембран МА-41П и МК-40 в процессе электромембранной очистки технологических растворов от ионов кобальта, меди и кадмия

О.В. Долгова, С.И. Лазарев, М.И. Михайлин

Тамбовский государственный технический университет
Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106

✉ Ольга Валерьевна Долгова (o.v.dolgova@mail.ru)

Аннотация: Получены ИК-спектры поверхностного слоя гетерогенных мембран: катионообменной МК-40 и анионообменной МА-41П, широко применяемых в электромембранных процессах. Спектры представлены для воздушно-сухого, статически и динамически водонасыщенного образцов мембран. Динамическое водонасыщение проводилось в процессе электродионизационной очистки раствора, содержащего ионы кобальта, меди и кадмия. Выявлено, что изменения в спектрах мембран, происходящие в результате водонасыщения, приводят к увеличению интенсивности и ширины полосы поглощения $\nu = 3000 \div 3700$ см$^{-1}$ в диапазоне валентных колебаний OH^--групп. Появление дополнительного максимума при $\nu \sim 3287$ см$^{-1}$ обусловлено образованием более прочных водородных связей в поровом пространстве мембран. Отсутствие смещения полос поглощения, определяющих соединения, составляющие матрицу мембран в воздушно-сухом, статически и динамически водонасыщенных состояниях, указывает на их химическую стабильность. Установлены изменения интенсивности и частоты поглощения пиков в диапазоне $\nu \sim 1220 \div 1000$ см$^{-1}$, отвечающем за идентификацию функциональной группы анионита, для образца МА-41П после его использования в процессе электромембранной очистки. Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах мембран оценивались на основании расчета приведенных пиковых интенсивностей полос поглощения. Установлено, что в мембранах МК-40 и МА-41П в динамически водонасыщенном состоянии уменьшается количество слабосвязанной «жидкой воды» и образуются более прочные водородные связи. Представлены результаты расчета оптической плотности характеристических полос поглощения полиэтилена, входящего в состав матрицы мембран. Показано изменение оптической плотности при водонасыщении, указывающее на конформационную перестройку в волокнах полиэтилена. Установлено количество химически не связанных компонентов разделяемого раствора, задерживающихся в объеме мембран и не оказывающих влияние на их эксплуатационные характеристики.

Ключевые слова: мембрана МК-40, МА-41П, ИК-спектр, водонасыщение, ионы металлов.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEMU-2024-0011.

Для цитирования: Долгова О.В., Лазарев С.И., Михайлин М.И. Спектроскопические исследования мембран МА-41П и МК-40 в процессе электромембранной очистки технологических растворов от ионов кобальта, меди и кадмия. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2025;31(2):19–29. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-19-29

Spectroscopic study of MA-41P and MK-40 membranes in electromembrane purification of process solutions containing cobalt, copper, and cadmium ions

O.V. Dolgova, S.I. Lazarev, M.I. Mihaylin

Tambov State Technical University
106 Sovetskaya Str., Tambov 392000, Russia

✉ Olga V. Dolgova (o.v.dolgova@mail.ru)

Abstract: Infrared (IR) spectra were obtained for the surface layer of heterogeneous membranes — cation-exchange MK-40 and anion-exchange MA-41P — widely used in electromembrane processes. Spectra were recorded for air-dry, statically water-saturated, and operational

© 2025 г. О.В. Долгова, С.И. Лазарев, М.И. Михайлин

(dynamically water-saturated) membrane samples. Dynamic water saturation was achieved during the electrodeionization purification of a solution containing cobalt, copper, and cadmium ions. Water saturation was found to increase the intensity and bandwidth of the absorption band at $\nu = 3000 \div 3700$ cm^{-1}, corresponding to the OH stretching vibration region. The appearance of an additional peak at $\nu \approx 3287$ cm^{-1} was attributed to the formation of stronger hydrogen bonds in the membrane pore space. The absence of shifts in the absorption bands corresponding to the membrane matrix components under air-dry, statically, and dynamically saturated conditions indicates their chemical stability. In the MA-41P membrane, after use in electrodeionization, changes were observed in both the intensity and position of absorption peaks in the $\nu \approx 1220 \div 1000$ cm^{-1} region, associated with the functional groups of the anion exchanger. The observed spectral changes were evaluated by calculating the normalized peak intensities of the absorption bands. It was shown that in the dynamically water-saturated state, both MK-40 and MA-41P membranes exhibit a reduction in the amount of weakly bound ("free") water and the formation of stronger hydrogen bonds. The results of optical density calculations for characteristic polyethylene absorption bands — the main component of the membrane matrix — are presented. Changes in optical density upon water saturation indicate conformational rearrangements of polyethylene macromolecules. The amounts of chemically unbound solute components retained within the membrane volume were quantified; these species do not affect the membranes' chemical stabiliy or operational performance.

Keywords: MK-40 membrane, MA-41P membrane, IR spectrum, water saturation, metal ions.

Acknowledgments: This study was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. FEMU-2024-0011.

For citation: Dolgova O.V., Lazarev S.I., Mihaylin M.I. Spectroscopic study of MA-41P and MK-40 membranes in electromembrane purification of process solutions containing cobalt, copper, and cadmium ions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2025;31(2):19–29. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-19-29

Введение

Электромембранные аппараты применяются для обессоливания растворов и очистки сточных вод от электропроводящих загрязнителей. Катионо- и анионообменные мембраны используются как проницаемые перегородки для катионов и анионов соответственно. По различиям микроструктур ионообменные мембраны можно разделить на два типа: гетерогенные и гомогенные [1]. Гетерогенные ионообменные мембраны получают путем комбинирования порошков ионообменной и полимерной смол (в основном инертного полимера), а затем подвергают горячему прессованию с образованием пленки [2; 3]. Они обладают повышенными механическими свойствами, химической стабильностью и низкой стоимостью по сравнению с гомогенными [4], которые, однако, имеют лучшие электрохимические характеристики [5].

Исследование структуры и свойств мембран является важным фактором, позволяющим определить оптимальные условия работы электродиализного аппарата, увеличить проницаемость и улучшить селективность мембран. Изучение свойств мембран, в том числе марок МК-40 и МА-41П, промышленно выпускаемых в Российской Федерации, особенно после прекращения зарубежных поставок, и зачастую не имеющих альтернативы, ведется с целью оптимизации технологических параметров работы электромембранных аппаратов.

В работе [6] представлены хронопотенциограмма и дифрактограмма мембраны МА-41П — чистой и после эксплуатации. Данными методами изучали осадкообразование на ее поверхности. Авторы [7] провели модификацию поверхности МА-41П полиэлектролитами и сравнение образцов до и после преобразования с использованием сканирующего электронного микроскопа и приставки для рентгенофлуоресцентного анализа. Экспериментально получены вольтамперные характеристики мембран. Показано, что химическая модификация поверхности привела к росту концентрации четвертичных аммониевых оснований и снижению концентрации вторичных и третичных аминогрупп в поверхностном слое проводящих участков, что способствовало интенсификации электроконвекции и позволило существенно увеличить скорость переноса противоионов соли через мембрану.

В работе [8] исследовано влияние растворов нитрата аммония на структурно-кинетические параметры мембран МК-40 и МА-41. Контактно-разностным методом было измерено их электросопротивление. Авторами [9] при проведении разделения фенилаланина и хлорида натрия на мембранах МК-40, МА-40 и МА-41 было выявлено, что применение одновременно сильнокислых и сильноосновных мембран более эффективно при деминерализации по сравнению со среднеосновной мембраной. Эффективность разделения определялась с использованием спектрофотометрического метода.

Исследование мембран с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии позволяет получить данные о структуре и характеристиках их поверхностных слоев, а также конформационной пере-

стройке связей внутри полимеров, составляющих мембрану. Этот метод широко используется для идентификации органических загрязнений на поверхности мембран после проведения процесса электродиионизации [10; 11] и оценки эффективности очистки мембран [12; 13]. При производстве новых катионо- и анионообменных мембран также применяется ИК-спектроскопия для подтверждения реакции сшивания между реагентами [14—16] или для модификации поверхности уже широко применяемых мембран [17; 18]. Также этот метод используется при определении структуры и характеристик поверхностных слоев мембран [19; 20].

Целью представленной работы являлось исследование структуры гетерогенных мембран МК-40 и МА-41П методом ИК-спектроскопии и определение количества химически не связанных ионов металлов в катионообменной мембране и сульфат-ионов в анионообменной мембране. Исследовались воздушно-сухие, водонасыщенные и рабочие (динамически водонасыщенные в ходе электродиализной очистки водных растворов сульфатов меди, кобальта и кадмия) образцы мембран.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись промышленные гетерогенные мембраны: сильнокислая катионообменная МК-40 и сильноосновная анионообменная МА-41П (ТУ 2255-001-95746392-2012) российского производства (ОАО «Щекиноазот»). Их характеристики приведены в табл. 1. Это монополярные слабосшитые гетерогенные мембраны, предназначенные для очистки воды. Композитные слои мембран состоят из полиэтилена и нейлона. Катионообменик в образце МК-40 — сильнокислая катионообменная смола КУ-2, получаемая сульфированием сополимера стирола с 8 % дивинилбензола. Анионообменник в МА-41П — сильноосновная анионообменная смола АВ-17-2, получаемая хлорметилированием сополимера стирола с 2 % дивинилбензола с последующим аминированием триметиламином. Обе мембраны схожи по составу и строению, отличаясь лишь по ионной группе и, соответственно, противоионам.

Для исследования были подготовлены образцы в трех состояниях: воздушно-сухом, статически водонасыщенном и рабочем (динамически водонасыщенном). Рабочие мембраны МК-40 и МА-41П использовали как комплектующие электродеионизационного модуля в лабораторной установке при разделении многокомпонентного раствора сульфатов меди (15 мг/дм^3), кобальта (20 мг/дм^3) и кадмия (20 мг/дм^3). Исследуемые в работе концентрации солей в растворе моделируют промышленные сточные воды гальванизации; значение pH раствора составляло 3,2.

Образцы для исследований вырезали из наиболее равномерных по толщине мест мембран. Водонасыщенный образец выдерживали в чистой воде в течение 2 ч, затем влагу с поверхности удаляли фильтровальной бумагой. Поверхность рабочей мембраны промывали чистой водой с последующей сушкой фильтровальной бумагой. Образцы хранили в эксикаторе при температуре 20 °C. ИК-спектры регистрировали с применением Фурье-спектрометра Jasco FT/IR 6700 (JASCO International Co., Ltd., Япония) в области частот ν = 500÷4000 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$, количество сканов — 32.

Десорбцию ионов из мембран осуществляли следующим образом. Для эксперимента использовали рабочие образцы без повреждений, пятен, отложений. Для проведения десорбции выбирали наиболее равномерные по толщине рабочие образцы ионообменных мембран. В емкость объемом 500 см^3, заполненную дистиллированной водой, помещали образец отработанной мембраны после электродеионизационного разделения растворов сульфатов меди, кобальта и кадмия. Каждые 24 ч его перемещали в новую емкость с дистиллиро-

Таблица 1. **Характеристики исследуемых мембран**
Table. 1. Properties of the studied membranes

Показатель	МК-40	МА-41П
Ионная группа	$-SO_3H$ сульфогруппа	$-N+(CH_3)_3$ четвертичные аммониевые основания
Противоион	Na^+	Cl^-
Содержание влаги, не более %	40 ± 5	31,2 ± 1
Обменная емкость, ммоль/см^3	1,58 ± 0,06	0,92 ± 0,02
Толщина, мкм	535 ± 10	535 ± 10

ванной водой. Десорбцию проводили в течение 4 сут — данного времени было достаточно для полного извлечения захваченного вещества из мембран. Концентрацию вещества, перешедшего в дистиллированную воду, определяли фотометрическим (катионы металлов) и титриметрическим (сульфаты) методами по истечении каждых суток в отработанном растворе. На основе полученных данных находили концентрации веществ, распределенных в мембране.

Обсуждение результатов исследований

Полученные результаты исследований, представленные на рис. 1 и 2, дают информацию о функциональных группах, входящих в состав данных мембран, и их структурных особенностях, что значимо для понимания процессов электромембранной очистки растворов, содержащих ионы цветных металлов.

На рис. 1 показаны ИК-спектры образцов анионообменных мембран МА-41П — воздушно-сухой, статического водонасыщения и рабочей (динамического водонасыщения). Все они содержат отчетливые характеристические полосы поглощения, соответствующие функциональным группам соединений, составляющих мембраны С—Н, О—Н, C_6H_6, N—C [21—23].

Входящий в состав мембран полиэтилен определяется асимметричными при ν ~ 2914 $см^{-1}$ и симметричными при ν ~ 2846 $см^{-1}$ типами валентных колебаний углерод—водород. Дуплет ν ~ 1472 и 1470 $см^{-1}$ соответствует асимметричным и симметричным ножничным деформационным колебаниям углерод—водород. Асимметричные и симметричные маятниковые деформационные колебания кристалла полиэтилена проявляются при ν ~ 717 и 714 $см^{-1}$.

На спектрограмме для всех образцов можно наблюдать незначительные валентные колебания в пределах ν = 3900÷3600 $см^{-1}$, обусловленные наличием примесей воды. Широкая полоса ν = = 3600÷3100 $см^{-1}$ характеризует поглощение ассоциатов воды с различной энергией водородной связи. Минимум при ν ~ 1646 $см^{-1}$ указывает на деформационные колебания —ОН гидратной воды.

Полоса при ν ~ 1541 $см^{-1}$ характеризует колебания атомов сопряженных связей С=С бензольного кольца. При ν ~ 900, 830 и 770 $см^{-1}$ наблюдаются плоскостные деформационные колебания С—Н-, С—С-групп дизамещенного бензольного кольца. Возрастание интенсивности данных полос в водонасыщенном образце объясняется увеличением содержания воды.

Незначительные колебания в диапазоне ν = = 1250÷950 $см^{-1}$ (~1218, ~1114, ~1040 и ~975 $см^{-1}$) соответствуют соединениям четвертичных триметиламмониевых групп, которые являются основной функциональной группой анионообменных смол, входящих в состав мембраны. Незначительные пики при ν ~ 890 и 825 $см^{-1}$ связаны с колебаниями С—N-группы при бензольном кольце.

Наблюдаемые в диапазоне ν ~ 2350÷2255 $см^{-1}$ для всех образцов мембран незначительные колебания связаны с поглощением атмосферного оксида углерода в процессе подготовки образцов.

По ИК-спектрограмме катионообменной мембраны (рис. 2) можно отметить, что ИК-спектр на

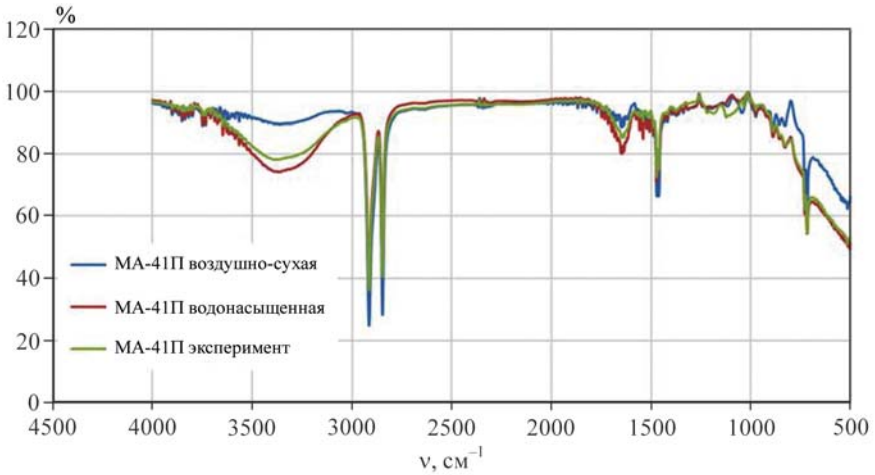


Рис. 1. ИК-спектрограмма образцов мембран МА-41П

Fig. 1. IR spectra of MA-41P membrane samples

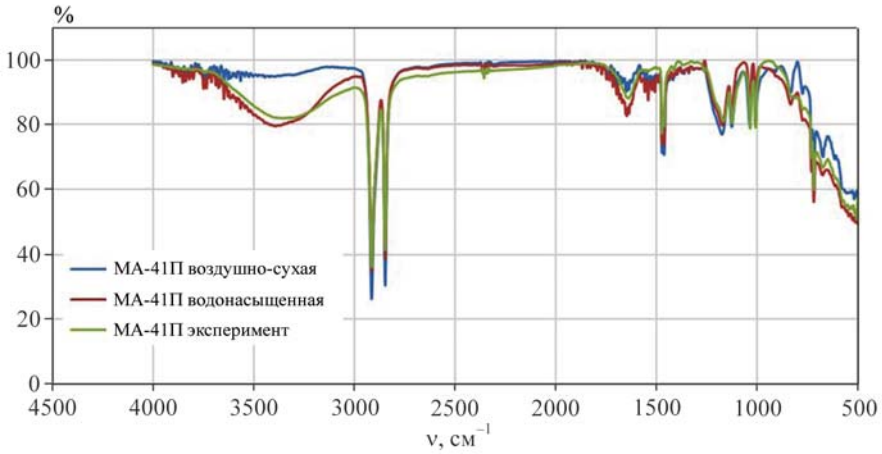


Рис. 2. ИК-спектрограмма образцов мембран МК-40

Fig. 2. IR spectra of MK-40 membrane samples

значительном участке совпадает с таковым для анионообменной мембраны МА-41П. Различия наблюдаются в диапазонах ν ~ 1300÷800 и 700÷÷600 см$^{-1}$: пики в них соответствуют связям, характеризующим наличие сульфогрупп в составе мембраны.

Полосы при ν ~ 1171, 1122, 1036 и 1006 см$^{-1}$ соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям атомов сульфогрупп. При ν ~ 671 и 618 см$^{-1}$ отмечаются деформационные колебания связи C—S, связанной с бензольным кольцом.

Сравнение ИК-спектров в области ν = 1500÷÷600 см$^{-1}$ исследуемых образцов дает характеристику химической стабильности макромолекул активного слоя мембран. Для МК-40 сравнение спектров указывает на полное совпадение частот полос поглощения структурных звеньев функциональных групп без смещений. Для МА-41П наблюдается смещение пиков в диапазоне ν ~ 1220÷÷1000 см$^{-1}$ для рабочей мембраны по сравнению с воздушно-сухой и статически водонасыщенной мембранами, изменяются как интенсивность, так и частота полос поглощения. Этот интервал отвечает за идентификацию четвертичных аммониевых оснований, являющихся ионной группой мембраны.

Изменения в спектре характеризуются смещением пиков, но при этом не происходит полного их исчезновения. Известно [23], что триметиламин с водой образует комплексы с симметричной вершиной, в которых вода свободно вращается вдоль оси симметрии триметиламина. Причины смещения и изменения интенсивности полос поглощения в данном интервале, вероятно, связаны со смещением оси симметрии триметиламина, вызванным перестройкой связей в результате динамического воздействия.

Сравнение ИК-спектров (см. рис. 1 и 2) в диапазоне валентных колебаний ОН-групп (ν ~ 3000÷÷3700 см$^{-1}$) водонасыщенных образцов и воздушно-сухих мембран свидетельствует о значительном увеличении полуширины полос поглощения при ν ~ 3392 см$^{-1}$ (табл. 2) и асимметричности их формы с явным проявлением дополнительного пика для водонасыщенных мембран при ν ~ 3287 см$^{-1}$. Кроме этого, увеличиваются интенсивность и полуширина полосы поглощения при ν ~ 1646 см$^{-1}$, которая соответствует деформационным H—O—H-колебаниям молекул воды. Сравнительный анализ частот колебаний ОН-групп для мембран МК-40 и МА-41П и расчетная энергия водородной связи представлены в табл. 2.

Для расчета энергии водородной связи использовали формулу [24]

$$E_{\text{OH}} = \frac{1}{K}\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0},$$

где $\nu_0 = 3650$ см$^{-1}$ — частота поглощения свободной гидроксильной группой; ν — наблюдаемая частота поглощения гидроксильной группой, включенной в водородную связь; $1/K = 2{,}625 \cdot 10^2$ кДж/моль — константа равновесия.

Полоса максимального поглощения для мембран наблюдается при частоте ν = 3392 см$^{-1}$ (полуширина (403) для МК-40 и (424) для МА-41П), что существенно ниже частоты $\nu_0 = 3650$ см$^{-1}$. Схожие значения пиковых интенсивностей для всех мембран характеризуют стабильность их матрицы к действиям как статического, так и динамическо-

Таблица 2. **Наблюдаемые частоты валентных колебаний ОН-групп мембран МК-40 и МА-41П при температуре 20 °С**

Table. 2. Observed frequencies of OH stretching vibrations in MK-40 and MA-41P membranes at 20 °C

Показатель	МК-40			МА-41П		
	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.
ν_1, $см^{-1}$ (полуширина)	3392 (160)	3392 (403)	3392 (356)	3392 (170)	3392 (424)	3392 (360)
E_{OH}, кДж/моль	19,97	19,97	19,97	19,97	19,97	19,97
$\nu_д$, $см^{-1}$	–	3285	3289	–	3288	3284
E_{OH}, кДж/моль	–	29,41	28,81	–	28,9	29,26
ν_2, $см^{-1}$ (полуширина)	1646 (48)	1646 (64)	1635 (58)	1646 (56)	1646 (73)	1646 (71)

Таблица 3. **Относительная интенсивность полос поглощения мембран МК-40 и МА-41П при температуре 20 °С**

Table. 3. Relative absorption band intensities of MK-40 and MA-41P membranes at 20 °C

Показатель	МК-40			МА-41П		
	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.
$I(1646)/I(1472)$	0,33	0,67	0,44	0,32	0,77	0,42
$I(2846)/I(1472)$	2,53	2,57	2,26	2,48	2,6	2,6
$I(3550)/I(1472)$	0,07	0,45	0,23	0,03	0,59	0,42

го водонасыщения. Появление дополнительного максимума в водонасыщенных мембранах, смещенного в низкочастотный диапазон, говорит об образовании более прочных водородных связей.

Несомненно, такие спектральные особенности указывают, что OH^--группы воды в порах взаимодействуют со всеми компонентами полимерной системы мембран с образованием различных полиэнергетических водородных связей.

Для оценки наблюдаемых изменений в ИК-спектрах отслеживали приведенные пиковые интенсивности полос поглощения при ν = 1646, 2846 и 3550 $см^{-1}$ (3550 $см^{-1}$ — характерная частота поглощения OH^--групп слабосвязанной, или «жидкой» воды [25]) относительно пиковой интенсивности полосы колебаний С—Н при ν = = 1472 $см^{-1}$ (I(X)/I(1472)). Результаты приведены в табл. 3, данные которой показывают, что относительная интенсивность всех рассматриваемых полос поглощения в статическом водонасыщении по отношению к воздушно-сухим мембранам возрастает, а в динамически водонасыщенных мембранах (по отношению к статически водонасыщенным мембранам) она уменьшается. Основываясь на этих результатах, можно сделать вывод, что в поровом пространстве активного слоя статически водонасыщенных мембран количество слабосвязанной «жидкой» воды увеличивается, а в динамически насыщенных мембранах происходят уменьшение слабосвязанной воды и образование более прочных водородных связей, что указывает на незначительные изменения в структуре их матрицы.

Основу матрицы мембран МК-40 и МА-41П составляет полиэтилен, при водонасыщении в его волокнах происходит конформационная перестройка, о которой можно судить по изменению оптической плотности полос поглощения. К характеристическим относятся полосы, описывающие веерные колебания CH_2-групп на частотах 1472 $см^{-1}$ и маятниковые колебания CH_2-групп при ν = 717 $см^{-1}$ [26].

Оптическую плотность рассчитывали по формуле

$$D = \lg (I_0 / I),$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего через образец излучений соответственно. Для их определения использовался метод базовой линии. В табл. 4 представлены полученные результаты для характеристических полос поглощения.

Таблица 4. **Изменение оптической плотности мембран МК-40 и МА-41П при температуре 20 °С**
Table. 4. Optical density variation in MK-40 and MA-41P membranes at 20 °C

Показатель	МК-40			МА-41П		
	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.
ν_1, см$^{-1}$	1472	1472	1471	1472	1472	1472
D	0,12	0,11	0,1	0,13	0,09	0,09
ν_2, см$^{-1}$	717	717	717	717	717	717
D	0,091	0,087	0,077	0,11	0,08	0,08

Оптическая плотность мембран при водонасыщении уменьшилась и не изменилась при динамическом воздействии на мембрану. Эти данные иллюстрируют конформационные перестройки макромолекул полиэтилена при водонасыщении образцов вследствие перераспределения связей функциональных групп —CH_2 в макромолекуле полиэтилена в присутствии адсорбированной воды. Схожие значения рассчитанной оптической плотности водонасыщенного и рабочего образцов мембран указывают на то, что конформационная перестройка макромолекул полиэтилена происходит вследствие водонасыщения и не связана с действием на мембрану разности потенциалов и сульфатов металлов из разделяемого раствора.

Процесс электродеионизации сопровождается сорбированием на мембранах содержащихся в растворе соединений [27; 28]. Полученные результаты показывают, что загрязнение мембран извлекаемыми компонентами не влияет на их структуру и химическую стабильность.

Для оценки десорбции определяли количество химически не связанных с соединениями, входящими в состав мембраны, ионов меди, кобальта и кадмия, а также сульфат-ионов, задержанных в мембранах в процессе электродеионизации и не оказывающих влияния на их эксплуатационные характеристики (рис. 3 и 4).

Представленные данные по десорбции ионов металлов и сульфат-ионов на катионообменной мембране МК-40 и анионообменной — МА-41П закономерно показывают более интенсивное протекание процесса в первые сутки и постепенное снижение в последующие трое суток проведения эксперимента. Разность концентраций катионов меди, кадмия и кобальта обусловлена селективностью катионита — смолы КУ-2, входящей в состав мембраны МК-40. Количество химически не связанных металлов в ней составило 0,11 мг/г меди, 0,17 мг/г кадмия и 0,19 мг/г кобальта. Количество сульфатов, задержанных в мембране МА-41П, составило 0,26 мг/г от ее массы.

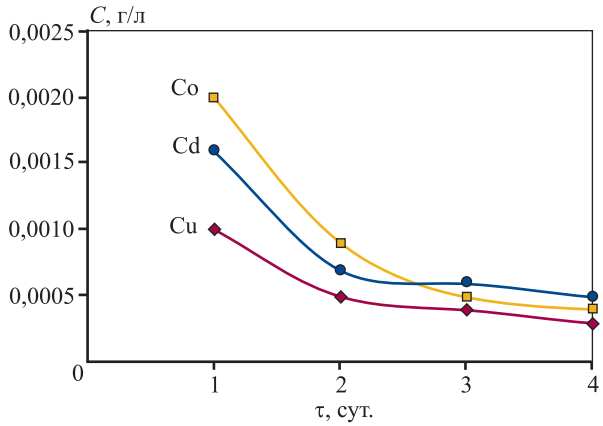


Рис. 3. Десорбция металлов из катионообменной мембраны МК-40 в дистиллированную воду при температуре 20 °С

Fig. 3. Desorption of metal ions from the MK-40 cation-exchange membrane into distilled water at 20 °C

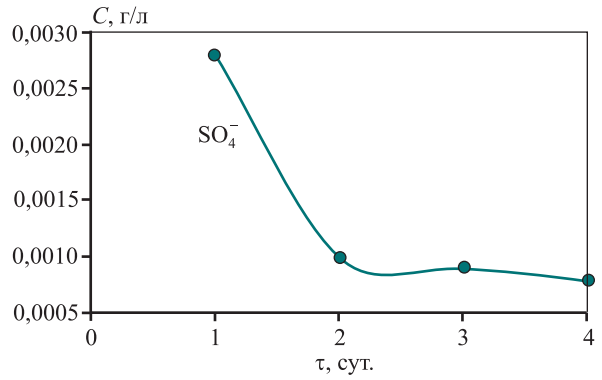


Рис. 4. Десорбция сульфат-ионов из анионообменной мембраны МА-41П в дистиллированную воду при температуре 20 °С

Fig. 4. Desorption of sulfate ions from the MA-41P anion-exchange membrane into distilled water at 20 °C

Выводы

1. Анализ ИК-спектров показал, что матрицы мембран МК-40 и МА-41П сохраняют химическую стабильность после проведения процесса электромембранной очистки технологических растворов от ионов кобальта, меди и кадмия и не подвергаются деструкции под действием разности потенциалов и компонентов разделяемого раствора.

2. Макромолекулы активного слоя мембраны МК-40 стабильны, а в активном слое образца МА-41П при динамическом водонасыщении происходит перестройка связей ионной группы (четвертичных аммониевых оснований). Эти изменения указывают на необходимость более частой замены анионообменных мембран по сравнению с катионообменными для сохранения технологических характеристик процесса электромембранного разделения растворов меди, кадмия и кобальта.

3. Статическое водонасыщение мембран приводит к увеличению в поровом пространстве активного слоя количества слабосвязанной воды, а динамическое — характеризуется уменьшением количества слабосвязанной воды и образованием более прочных водородных связей, что указывает на незначительные изменения в структуре матрицы мембран.

4. В полиэтилене, составляющем основу матриц исследуемых мембран МК-40 и МА-41П, при водонасыщении происходит перераспределение связей функциональных групп $—CH_2$ и, соответственно, конформационная перестройка макромолекул. Сходные значения рассчитанной оптической плотности водонасыщенного и рабочего образцов мембран указывают на то, что такая перестройка происходит вследствие водонасыщения и не связана с действием на мембрану разности потенциалов и сульфатов металлов из разделяемого раствора.

5. Количество химически не связанных металлов, сорбированных в объеме катионообменной мембраны МК-40, составило 0,11 мг/г меди, 0,17 мг/г кадмия и 0,19 г/г кобальта. Количество сульфатов, задержанных в мембране МА-41П, составило 0,26 мг/г от массы мембраны. Таким образом, переход компонентов заргрязнителя из разделяемого развора в объем мембран не влияет на их химическую стабильность.

Список литературы/References

1. Shaoxiang Leeabc, Wenqiao Mengabc, Yupeng Wangd, Dong Wang, Meng Zhang, Guohui Wang, Jiaji Cheng, Yue Zhou, Wenjuan Qu. Comparison of the property of homogeneous and heterogeneous ion exchange membranes during electrodialysis process. *Ain Shams Engineering Journal*. 2021;12(1):159—166. https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.07.018
2. Jaime-Ferrer J.S., Mosqueda-Quintero M., Suárez-Toriello V.A., Anderson S.M., González Vargas O.A., Villafaña-López L. Heterogeneous PVC cation-exchange membrane synthesis by electrospinning for reverse electrodialysis. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2020;18(7):20200020. https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0020
3. Zhao X., Liu L., Zhang X., Cheng X., Sun J., Pan J. Preparation of high-performance semihomogeneous cation exchange membranes for electrodialysis via solvent-free polyethylene particle-confined monomer polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023;62(14):5945—5953. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04475
4. Kikhavani T., Ashrafizadeh S.N., Van der Bruggen B. Identification of optimum synthesis conditions for a novel anion exchange membrane by response surface methodology. *Journal Applied Polymer Science*. 2014;133(3):39888. https://doi.org/10.1002/app.39888
5. Xu T. Ion exchange membranes: state of their development and perspective *Journal of Membrane Science*. 2005; 263(1-2):1—29. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.002
6. Бутыльский Д.Ю., Троицкий В.А., Скударнова А.С., Шарафан М.В. Осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования электродиализатора при переработке разбавленных имитатов пластовых вод. *Мембраны и мембранные технологии*. 2022;12(5):384—395. https://doi.org/10.31857/S2218117222050030
Butyl'skiy D.Yu., Troickiy V.A., Skudarnova A.S., Sharafan M.V. Sedimentation on the surface of the anion exchange membrane MA-41P in the concentration chamber of the electrodialyzer during the processing of dilute imitates of reservoir waters. *Membrany i membrannye tekhnologii*. 2022;12(5):384—395. (In Russ.). https://doi.org/10.31857/S2218117222050030
7. Письменская Н.Д., Мареева С.А., Похидня Е.В., Ларше К., Даммак Л., Никоненко В.В. Влияние модификации поверхности гетерогенной анионообменной мембраны на интенсивность электроконвекции у ее поверхности. *Электрохимия*. 2019;55(12):1471—1489. https://doi.org/10.1134/S0424857019120132
Pis'menskaya N.D., Mareeva S.A., Pohidnya E.V., Larshe K., Dammak L., Nikonenko V.V. The effect of surface modification of a heterogeneous anion exchange membrane on the intensity of electroconvection

at its surface. *Elektrohimiya*. 2019;55(12):1471—1489. (In Russ.). https://doi.org/10.1134/S0424857019120132

8. Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Власов Ю.Н., Ким К.Б., Матчина К.С. Структурно-кинетические параметры ионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворах нитрата аммония. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015;15(5):708—713. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/324
Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Vlasov YU.N., Kim K.B., Matchina K.S. Structural and kinetic parameters of MK-40 and MA-41 ion exchange membranes in ammonium nitrate solutions. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. 2015;15(5):708—713. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/324
9. Сауд А.М., Васильева В.И., Голева Е.А., Акберова Э.М., Козлов А.Т. Выбор анионообменной мембраны при разделении фенилаланина и хлорида натрия нейтрализационным диализом. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020;20(6):749—759. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/3143
Saud A.M., Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Akberova E.M., Kozlov A.T. The choice of an anion exchange membrane during the separation of phenylalanine and sodium chloride by neutralization dialysis. *Sorbcionnye i khromatograficheskie processy*. 2020;20(6):749—759. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/3143
10. Dammak L., Fouilloux J., Bdiri M., Larchet C., Renard E., Baklouti L., Pismenskaya N. A review on ion-exchange membrane fouling during the electrodialysis process in the food industry. Part 1: Types, effects, characterization methods, fouling mechanisms and interactions. *Separation and Purification Technology*. 2021;199:114—123. https://doi.org/10.3390/membranes11100789
11. Bdiri M., Perreault V., Mikhaylin S., Larchet C., Hellal F., Bazinet L., Dammak L. Identification of phenolic compounds and their fouling mechanisms in ion-exchange membranes used at an industrial scale for wine tartaric stabilization by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2020;233:115995. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115995
12. Bdiri M., Dammak L., Larchet C., Hellal F., Porozhnyy M., Nevakshenova E., Nikonenko V. Characterization and cleaning of anion-exchange membranes used in electrodialysis of polyphenol-containing food industry solutions; comparison with cation-exchange membranes. *Separation and Purification Technology*. 2019;210:636—650. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.044
13. Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R. A three-stage chemical cleaning of ion-exchange membranes used in the treatment by electrodialysis of wastewaters generated in brass electroplating industries. *Desalination*. 2020;492:114628. https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114628
14. Villafaña-López L., Reyes-Valadez D.M., González-Vargas O.A., Suárez-Toriello V.A., Jaime-Ferrer J.S. Custom-made ion exchange membranes at laboratory scale for reverse electrodialysis. *Membranes*. 2019;9(11):145. https://doi.org/10.3390/membranes9110145
15. Cseri L., Baugh J., Alabi A., AlHajaj A., Zou L., Dryfe R.A., Szekely G. Graphene oxide-polybenzimidazolium nanocomposite anion exchange membranes for electrodialysis. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(48)^24728—24739. https://doi.org/10.1039/C8TA09160A
16. Hosseini S.M., Sohrabnejad S., Nabiyouni G., Jashni E., Van der Bruggen B., Ahmadi A. Magnetic cation exchange membrane incorporated with cobalt ferrite nanoparticles for chromium ions removal via electrodialysis. *Journal of Membrane Science*. 2019;583:292—300. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.069
17. Bonizzoni S., Stucchi D., Caielli T., Sediva E., Mauri M., Mustarelli P. Morpholinium-modified, polyketone-based anion exchange membranes for water electrolysis. *ChemElectroChem*. 2023;10(6):202201077. https://doi.org/10.1002/celc.202201077
18. Xu X., Lin L., Ma G., Wang H., Jiang W., He Q., Xu P. Study of polyethyleneimine coating on membrane permselectivity and desalination performance during pilot-scale electrodialysis of reverse osmosis concentrate. *Separation and Purification Technology*. 2018;207:396—405. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.070
19. Коновалов Д.Н., Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Нагорнов С.А., Корнев А.Ю., Котенев С.И. Спектроскопические и кинетические исследования проницаемости поверхностных слоев мембран в процессе микрофильтрационного разделения водно-органических растворов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2023;3:98—104. https://doi.org/10.31857/S1028096023030056
Konovalov D.N., Horohorina I.V., Lazarev S.I., Nagornov S.A., Kornev A.Yu., Kotenev S.I. Spectroscopic and kinetic studies of the permeability of the surface layers of membranes in the process of microfiltration separation of aqueous organic solutions. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya*. 2023;3:98—104. (In Russ.). https://doi.org/10.31857/S1028096023030056
20. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Коновалов Д.Н., Яновская Э.Ю., Родионов Д.А. ИК-спектроскопические исследования адсорбированной воды и изменения структуры в гидрофобных и гидрофильных микро-

фильтрационных мембранах. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2023;59(2):155—160. https://doi.org/10.31857/S0044185623700183
Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Konovalov D.N., Yanovskaya E.Yu., Rodionov D.A. IR spectroscopic studies of adsorbed water and structural changes in hydrophobic and hydrophilic microfiltration membranes. *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov.* 2023;59(2):155—160. (In Russ.). https://doi.org/10.31857/S0044185623700183

21. Smith B. The infrared spectra of polymers II: Polyethylene. *Spectroscopy.* 2021;36(9):24—29. https://doi.org/10.56530/spectroscopy.xp7081p7
22. Wen Y., Liang M., Wang Y., Ren W., Lü X. Perfectly green organocatalysis: quaternary ammonium base triggered cyanosilylation of aldehydes. *Chinese Journal of Chemistry.* 2012;30(9):2109—2114. https://doi.org/10.1002/cjoc.201200598
23. Tubergen M.J., Kuczkowski R.L. Microwave spectroscopic characterization of a strong hydrogen bond: trimethylamine-water. *Journal of the American Chemical Society.* 1993;115(20):9263—9266. https://doi.org/10.1021/ja00073a048
24. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Хорохорина И.В., Хохлов П.А. Исследование структурной организации поверхностного слоя и состояния воды в ультрафильтрационных композиционных мембранах. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2020;56(2):132—137. https://doi.org/10.31857/S0044185620020151
Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Horohorina I.V., Hohlov P.A. Investigation of the structural organization of the surface layer and the state of water in ultrafiltration composite membranes. *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov.* 2020;56(2):132—137. (In Russ.). https://doi.org/10.31857/S0044185620020151
25. Синица Л.Н., Емельянов Н.М., Луговской А.А., Щербаков А.П., Анненков В.В. Определение размера пор кремниевых материалов по ИК-спектрам адсорбированной воды. *Оптика атмосферы и океана.* 2021;34(07):483—487. https://doi.org/10.15372/AOO20210701
Sinitsa L.N., Emel'yanov N.M., Lugovskoy A.A., Shcherbakov A.P., Annenkov V.V. Determination of the pore size of silicon materials from the IR spectra of adsorbed water. *Optika atmosfery i okeana.* 2021;34(07):483—487. (In Russ.). https://doi.org/10.15372/AOO20210701
26. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 473с.
27. Коновалов Д.Н., Лазарев С.И., Луа П., Полянский К.К. Исследования кинетических и сорбционных характеристик мембран ОФАМ-К и ОПМН-П в процессе электронанофильтрационного разделения водного раствора сульфата калия. *Вестник ВГУИТ.* 2023;1(85):24—32. https://doi.org/10.20914/2310-1202-2023-1-24-32
Konovalov D.N., Lazarev S.I., Lua P., Polyansky K.K. Studies of kinetic and sorption characteristics of OPAM-K and OPMN-P membranes in the process of electronanofiltration separation of an aqueous solution of potassium sulfate. *Vestnik VGUIT.* 2023;1(85):24—32. (In Russ.). https://doi.org/10.20914/2310-1202-2023-1-24-32
28. Сарапулова В.В., Клевцова А.В., Письменская Н.Д. Электростатические взаимодействия ионообменных материалов с антоцианами в процессах их сорбционного и электродиализного извлечения из жидких сред. *Мембраны и мембранные технологии.* 2020;4(10):281—292. https://doi.org/10.1134/S2218117220040100
Sarapulova V.V., Klevtsova A.V., Pishevskaya N.D. Electrostatic interactions of ion-exchange materials with anthocyanins in the processes of their sorption and electrodialysis extraction from liquid media. *Membrany i membrannye tekhnologii.* 2020;4(10):281—292. (In Russ.). https://doi.org/10.1134/S2218117220040100

Информация об авторах

Ольга Валерьевна Долгова – к.т.н., ст. преподаватель кафедры «Природопользование и защита окружающей среды», Тамбовский государственный технический университет (ТГТУ).
https://orcid.org/0009-0000-9588-4897
E-mail: o.v.dolgova@mail.ru

Сергей Иванович Лазарев – д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Механика и инженерная графика», ТГТУ.
https://orcid.org/0000-0002-3429-1139
E-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru

Максим Игоревич Михайлин – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика», ТГТУ.
https://orcid.org/0000-0001-7540-5924
E-mail: ckiburs@yandex.ru

Information about the authors

Olga V. Dolgova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department «Nature Management and Environmental Protection», Tambov State Technical University (TSTU).
https://orcid.org/0009-0000-9588-4897
E-mail: o.v.dolgova@mail.ru

Sergey I. Lazarev – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department «Mechanics and Engineering Graphics», TSTU.
https://orcid.org/0000-0002-3429-1139
E-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru

Maxim I. Mikhaylin – Postgraduate of the Department «Mechanics and Engineering Graphics», TSTU.
https://orcid.org/0000-0001-7540-5924
E-mail: ckiburs@yandex.ru

Вклад авторов

О.В. Долгова – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

С.И. Лазарев – определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

М.И. Михайлин – подготовка исходных образцов, проведение ИК-анализа, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

O.V. Dolgova – conducted the experiments, participated in the discussion of results, wrote the manuscript.

S.I. Lazarev – defined the research objective and participated in the discussion of results.

M.I. Mihaylin – prepared the initial membrane samples, performed IR analysis, and contributed to the discussion of results.

Статья поступила в редакцию 11.09.2024, доработана 05.12.2024, подписана в печать 10.12.2024

The article was submitted 11.09.2024, revised 05.12.2024, accepted for publication 10.12.2024

УДК 66.021.2.081.3
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-30-40

Научная статья
Research article

Теоретическое и экспериментальное обоснование уравнений кинетики и изотермы сорбции золота из растворов на активированный уголь с учетом внутридиффузионного массопереноса

В.В. Ёлшин, А.П. Миронов, А.А. Лисицына

Иркутский национальный исследовательский технический университет
Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

✉ Анастасия Андреевна Лисицына (Gerasimovan19@rambler.ru)

Аннотация: Настоящая работа является продолжением предыдущей статьи [1], в которой рассматривался процесс адсорбции золота из золотоцианистых растворов на активированный уголь (АУ) в течение относительно короткого отрезка времени – до 40 ч. При этом процесс адсорбции протекал в тонком приповерхностном слое сорбента. Целью данного исследования являлось усовершенствование разработанной нами ранее математической модели адсорбции золота на активированный уголь из золотоцианистых растворов [1] в направлении учета в ней внутридиффузионной стадии массопереноса золота. Поставленная задача была достигнута путем включения в уравнение кинетики адсорбции еще одного члена, описывающего сорбцию золота за счет внутридиффузионного массопереноса. Такая модернизация уравнения кинетики позволила полностью сохранить всю теорию адсорбции, описываемую предыдущим уравнением кинетики, и включить ее как частный случай в более общую теорию сорбции с учетом усовершенствованного уравнения кинетики. Получено аналитическое решение предложенного уравнения, из которого аналитически выводится изотерма нового типа. Приведены вывод и анализ уравнения изотермы нового типа, а также выполнена идентификация по экспериментальным данным.

Ключевые слова: золото, кинетика, сорбция, активированный уголь (АУ), изотерма сорбции, цианистый раствор, константа скорости внутридиффузионного массопереноса, математическое моделирование.

Благодарности: Авторы благодарны сотрудникам лаборатории №15 АО «Иргиредмет» (г. Иркутск) за предоставленные экспериментальные данные по кинетике адсорбции золота на активированный уголь и за содействие в проведении анализов.

Для цитирования: Ёлшин В.В., Миронов А.П., Лисицына А.А. Теоретическое и экспериментальное обоснование уравнений кинетики и изотермы сорбции золота из растворов на активированный уголь с учетом внутридиффузионного массопереноса. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2025;31(2):30–40. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-30-40

Theoretical and experimental justification of kinetic and isotherm equations for gold adsorption from solutions onto activated carbon considering intraparticle mass transfer

V.V. Elshin, A.P. Mironov, A.A. Lisitsyna

Irkutsk National Research Technical University
83 Lermontov Str., Irkutsk 664074, Russia

✉ Anastasia A. Lisitsyna (Gerasimovan19@rambler.ru)

Abstract: This study continues the research presented in our previous article [1], which examined the process of gold adsorption from gold cyanide solutions onto activated carbon (AC) over a relatively short time interval – up to 40 h – during which adsorption occurred

© 2025 г. В.В. Ёлшин, А.П. Миронов, А.А. Лисицына

predominantly within the near-surface layer of the sorbent. The aim of the present work was to improve the previously developed mathematical model of gold adsorption onto activated carbon from gold cyanide solutions [1] by incorporating the intraparticle mass transfer stage into the model. This goal was achieved by adding an additional term to the adsorption kinetics equation that accounts for gold sorption driven by intraparticle mass transfer. This modification preserved the entire theoretical framework of adsorption described by the earlier kinetics equation, incorporating it as a special case within a more general sorption model based on the improved kinetics equation. An analytical solution to the modified equation was derived, from which a new-type adsorption isotherm was obtained in analytical form. The paper presents the derivation and analysis of this new-type isotherm equation and its identification based on experimental data.

Keywords: gold, kinetics, adsorption, activated carbon (AC), adsorption isotherm, cyanide solution, intraparticle mass transfer rate constant, mathematical modeling.

Acknowledgments: The express their gratitude to the staff of Laboratory No. 15 at Irgiredmet OJSC (Irkutsk) for providing the experimental data on gold adsorption kinetics onto activated carbon and for their assistance in conducting the analyses.

For citation: Elshin V.V., Mironov A.P., Lisitsyna A.A. Theoretical and experimental justification of kinetic and isotherm equations for gold adsorption from solutions onto activated carbon considering intraparticle mass transfer. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2025;31(2):30–40. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-30-40

Введение

При значительном увеличении продолжительности процесса сорбции золота — от 2 суток и более, а также при превышении степени заполнения полной предельной емкости активированного угля (АУ) по золоту более 40—60 % кинетика этого процесса переходит в стадию его лимитирования внутридиффузионным массопереносом [1]. В связи с этим обстоятельством необходимо вывести новое уравнение кинетики сорбции золота из золотоцианистых растворов активированным углем с учетом этого фактора. Его решение должно адекватно описывать кинетику процесса сорбции как на стадии приповерхностной адсорбции, так и при переходе процесса в стадию внутридиффузионного массопереноса. Кроме того, из этого решения должно аналитически выводиться уравнение изотермы. Решения уравнений кинетики и изотермы должны быть идентифицированы по экспериментальным кинетическим кривым и изотерме с использованием 4 физических констант, введенных в уравнение кинетики в процессе его разработки. Константы, численные значения которых находятся в процессе идентификации, должны быть привязаны к определенному ионно-вещественному составу раствора и определенной марке угля. Полученные в ходе идентификации, они будут являться физическими константами для данных условий и могут в дальнейшем использоваться для прогностических расчетов как изотермических величин, так и кинетических данных для условий, в которых были получены экспериментальные данные при их идентификации. В результате идентификации решения уравнения по экспериментальным кинетическим кривым должна быть выявлена зависимость 4-го параметра идентификации не только от начальной концентрации золота в растворе и загрузки АУ в объеме сорбционной колонны, но и от изменяющихся во времени в процессе сорбции условий внутридиффузионного массопереноса.

Конечной целью данной работы являлось создание такой математической модели процесса сорбции золота из золотоцианистых растворов на АУ, которая была бы способна адекватно его описывать в условиях различных начальных концентраций золота в растворе и загрузки АУ в замкнутом объеме сорбционной колонны. Одним из главных определяющих признаков адекватности полученной математической модели является то, что из решения уравнения кинетики сорбции было аналитически получено уравнение изотермы. Поскольку результаты, представленные в работе, хорошо согласуются с экспериментальными данными, они могут быть использованы в практических расчетах для противоточных производственных технологических схем сорбции на активированный уголь с учетом их привязки к конкретным условиям.

Разработанная математическая модель была идентифицирована по экспериментальным данным, полученным в НИИ «Иргиредмет» (Россия) с использованием стандартных методик проведения экспериментов по исследованию кинетики сорбции золота из искусственно синтезированных золотоцианистых растворов на регенерированный АУ марки NORIT-3515.

Методика исследований

Для построения изотермы сорбции золота на активированный уголь марки NORIT-3515 использовали статический метод постоянных навесок АУ

массой 1,5 г и переменных концентраций золота от 3,2 до 39,8 мг/дм^3 в цианистых растворах, содержащих 176,0 мг/дм^3 NaCN (pH = 10,8). Температура растворов в ходе экспериментов находилась в диапазоне 20—22 °С. Адсорбер представлял собой круглую емкость из органического стекла с плоским дном и перемешивающим устройством с регулятором числа оборотов мешалки, обеспечивающим поддержание сорбента во взвешенном состоянии по всему объему раствора [1]. Соотношение высоты адсорбера к диаметру составляло 2,5 : 1,0, объем раствора для каждого эксперимента — 3 дм^3, полное время снятия одного равновесного значения изотермы — 216 ч. Через определенные интервалы времени от начала эксперимента проводили отбор проб для построения кинетических кривых.

Концентрацию золота в растворах определяли при помощи атомно-абсорбционного спектрофотометра ICE 3300 (Thermo Fisher Scientific, США) в сертифицированном аналитическом центре АО «Иргиредмет» [1].

Теоретические предпосылки выбора вида уравнения кинетики сорбции с учетом внутридиффузионного массопереноса, его решение и вывод уравнения изотермы

Изложенные ранее [1] теоретические представления о кинетике адсорбции золота активным углем являются справедливыми при малых степенях заполнения зерен АУ, когда $Au(CN)_2^-$ преимущественно сосредоточен в пределах тонкой приповерхностной оболочки зерна сорбента, толщина которой не превышает 20 % эффективного радиуса зерна. При этом кинетика адсорбции адекватно описывается уравнением (1), а изотерма адсорбции — модифицированным уравнением Ленгмюра (2):

$$\frac{dC_y}{dt} = K_1(C_0 - C_y)\left(\frac{m}{V}C_p\right) - K_2C_y, \qquad (1)$$

$$C_{y2} = \frac{C_0\, m/VC_p}{K_2/K_1 + C_p\, m/V}, \qquad (2)$$

где C_y — содержание золота в нагруженном угле, мг/г; C_p — концентрация золота в растворе, мг/дм^3; C_0 — предельная адсорбционная емкость адсорбента, мг/г; K_1 — константа скорости адсорбции, дм^3/(мг·ч); K_2 — константа скорости десорбции, ч$^{-1}$; m — масса угля, г; V — объем раствора, дм^3; t — время, ч; C_{y2} — изотермическое значение содержания золота на угле для данной равновесной концентрации золота в растворе (C_p), мг/дм^3.

Однако в практических условиях, как показывают эксперименты, проведенные сотрудниками НИИ «Иргиредмет» по стандартным методикам для искусственно синтезированных золотоцианистых растворов с применением в качестве сорбента регенерированного угля NORIT-3515 (рис. 1—3), при увеличении продолжительности процесса сорбции с 40—50 ч до 200 ч и более наблюдается как дальнейший рост концентрации золота в угле при наличии его в цианистом растворе, превышающем равновесное значение C_p, согласно изотерме (2), так и изменение характера экспериментальной кинетической кривой, которая уже не поддается адекватному описанию уравнением (1). Теоретическое объяснение этого явления становится возможным, если принять гипотезу о том, что лимитирующая стадия процесса сорбции золота переходит в стадию его внутреннего диффузионного массопереноса от поверхностного слоя вглубь зерна сорбента. Эта стадия характеризуется смещением сферического фронта сорбции вглубь зерна сорбента, т.е. от поверхности гранулы к ее центру [2; 3]. При такой интерпретации величина C_0 приобретает смысл полного предельного содержания золота в единице массы АУ. Практически это означает, что в грануле сорбента, заполненной до самого центра зерна, локальное содержание золота в различных пространственных точках зерна сорбента равняется C_0. Полагая, что внутри сформированного фронта сорбции в грануле сорбента концентрация золота будет равна C_0, а текущее его содержание в угле (C_y) будет определяться, с достаточной степенью точности, выражением

$$C_y = \frac{C_0V_{дз}}{V_з} = \frac{C_0\left(\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi r^3\right)}{\frac{4}{3}\pi R^3} = C_0\left(1 - \frac{r^3}{R^3}\right), \qquad (3)$$

где $V_{дз}$ — объем доли зерна сорбента, заполненный золотом; $V_з$ — объем зерна сорбента; R — средний радиус зерна сорбента; r — радиус свободной от золота центральной объемной доли зерна сорбента.

Для учета внутреннего массопереноса необходимо ввести в уравнение кинетики (1) еще одно слагаемое, которое должно адекватно отразить кинетику внутреннего массопереноса золота. Такое слагаемое, согласно закону действующих масс, должно быть пропорционально произведению содержания золота в угле (C_y) на концентра-

цию еще свободных от золота активных центров в сорбенте ($C_0 - C_y$). Это предположение будет справедливо в том случае, если принять тезис о размытости фронта сорбции в реальных условиях, т.е. его граница на определенной толщине образует градиент концентрации сорбированных ионов $Au(CN)_2^-$ вдоль радиуса зерна сорбента. Если бы фронт сорбции имел резко ограниченную сферическую форму, то множитель C_y приобрел бы степень 2/3, поскольку это отражает пропорциональность площади поверхности сферы. В данном случае со свободными активными центрами взаимодействовали бы только те сорбированные ионы $Au(CN)_2^-$, которые расположены на границе сферического фронта сорбции, количество которых пропорционально площади сферической поверхности. Численные эксперименты показали справедливость предположения о размытости фронта сорбции.

С учетом этого уравнение кинетики принимает вид

$$\frac{dC_y}{dt} = K_1(C_0 - C_y)\frac{m}{V}C_p - K_2C_y + K_3(C_0 - C_y)C_y, \quad (4)$$

где K_3 — константа скорости внутридиффузионного массопереноса, 1/с.

Используя уравнение материального баланса для замкнутого объема:

$$C_p = C_{p0} - \frac{m}{V}(C_y - C_{y0}), \quad (5)$$

после несложных преобразований, уравнение кинетики (4) может быть приведено к уравнению взаимодействия масс с известным решением [4]:

$$C_y = \frac{C_{y2}\left(\frac{C_{y0}-C_{y1}}{C_{y0}-C_{y2}}\right)\exp\left\{K_3\left[K_{13}\left(\frac{m}{V}\right)^2 - 1\right](C_{y1}-C_{y2})t\right\} - C_{y1}}{\left(\frac{C_{y0}-C_{y1}}{C_{y0}-C_{y2}}\right)\exp\left\{K_3\left[K_{13}\left(\frac{m}{V}\right)^2 - 1\right](C_{y1}-C_{y2})t\right\} - 1}, \quad (6)$$

$$C_{y1} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad (7)$$

$$C_{y2} = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, \quad (8)$$

$$a = K_{13}\left(\frac{m}{V}\right)^2 - 1, \quad (9)$$

$$b = -\left[K_{13}\frac{m}{V}\left(\frac{m}{V}C_0 + C_{p0} + \frac{m}{V}C_{y0}\right) + K_{23} - C_0\right], \quad (10)$$

$$c = K_{13}\frac{m}{V}C_0\left(C_{p0} + \frac{m}{V}C_{y0}\right). \quad (11)$$

Здесь $K_{13} = K_1/K_3$ и $K_{23} = K_2/K_3$ — константы равновесия адсорбции и десорбции по отношению к лимитирующей стадии процесса — внутридиффузионному массопереносу.

Коэффициенты K_{13}, K_{23} и C_0 являются истинными константами идентификации, значения которых находятся в процессе идентификации уравнения изотермы (8) по экспериментальным изотермическим параметрам, полученным в широком диапазоне варьирования значений C_{p0} и m/V. Она является изотермой нового типа, так как не сводится ни к одной из известных изотерм и связывает изотермические значения C_{y2} с начальными значениями режимных факторов C_{p0}, C_{y0}, m и V в замкнутом объеме. Коэффициенты идентификации K_{13}, K_{23}, C_0 становятся физическими константами, характерными для данных условий проведения процесса сорбции и типа сорбента. Константа C_0 — полная предельная сорбционная емкость АУ. Параметр идентификации K_3 характеризует константу скорости внутридиффузионного массопереноса, которая меняется во времени, и его изменение на самом деле отражает зависимость K_3 от степени заполнения золотом зерен сорбента. Кроме этого, K_3 зависит от начальной концентрации золота в растворе (C_{p0}) и величины загрузки массы АУ (m/V) в объеме раствора сорбционной колонны. Таким образом, K_3 является идентификационным параметром, функциональную зависимость которого от C_{p0}, m/V и t необходимо установить путем численных экспериментов и теоретического анализа с учетом результатов экспериментальных исследований.

Решение (6) обладает одним замечательным свойством: при неограниченном росте времени сорбции оно стремится к предельной равновесной величине C_{y2}. То есть C_{y2} является изотермическим значением для содержания золота на угле (C_y), которое содержится непосредственно в решении кинетического уравнения (6). С другой стороны, C_{y2} может быть найдено исходя из заданных начальных условий по выражению (8), которое представляет собой изотерму, позволяющую вычислять изотермические значения C_y при известных коэффициентах K_{13}, K_{23} и C_0 и заданных начальных значениях C_{y0}, C_{p0}, m и V в процессе сорбции в замкнутом объеме. Из выражения (8) и уравнения материального баланса (5) легко выводится уравнение изотермы, связывающее равновесные

содержания золота в угле ($C_y = C_{y2}$) и в растворе (C_p):

$$C_{y2} = \frac{-(K_{13}\, m/VC_p + K_{23} - C_0) - \sqrt{(K_{13}\, m/VC_p + K_{23} - C_0)^2 + 4K_{13}C_0C_p\, m/V}}{2}. \quad (12)$$

Отсюда выводится обратная изотерма:

$$C_p = \frac{C_{y2}^2 + C_{y2}(K_{23} - C_0)}{K_{13}\, m/V\,(C_0 - C_{y2})}. \quad (13)$$

Здесь C_{y2} вычисляется по формуле (8) с использованием (9)—(11), т.е. изотермические значения C_y и C_p можно определить доопытно при известных коэффициентах идентификации K_{13}, K_{23} и C_0 для любой комбинации различных начальных значений режимных факторов C_{p0}, C_{y0}, m и V.

Идентификация математической модели динамики сорбции золота на активированном угле по экспериментальным кинетическим кривым и изотерме

При идентификации полученной изотермы (8) при начальных условиях C_{p0}, C_{y0}, m, V и (12) по экспериментальным данным равновесного значения C_p были найдены константы [5]: $K_{13} = 8{,}004$, $K_{23} = 83{,}519$ и $C_0 = 82{,}632$, которые могут быть паспортными характеристиками для исследуемой марки АУ (NORIT-3515) и заданных условий экспериментов.

При дальнейшей идентификации решения уравнения кинетики (6) по идентификационному параметру K_3 и экспериментальным кинетическим кривым, исходя из теоретических представлений о процессе сорбции активированным углем [6—12] и анализа экспериментальных данных, было получено в первом приближении функциональное выражение для K_3, позволяющее учесть зависимость этой величины от степени заполнения золотом зерен АУ, а следовательно, от времени процесса (t), исходной концентрации золота в растворе (C_{p0}) и величины загрузки угля в единице объема раствора (m/V). Для адекватного определения зависимости K_3 от t важным условием является требование непрерывности протекания процесса при проведении экспериментов по кинетике адсорбции золота на АУ:

$$K_3 = \frac{K_{03}}{\sqrt[3]{C_{p0}}\,\frac{m}{V}\,t^{\frac{1}{3}}}, \quad (14)$$

где $K_{03} = 0{,}00073$ — истинная константа идентификации скорости внутридиффузионного массопереноса, не зависящая от режимных параметров и времени.

Выражение (8) и вытекающая из нее изотерма (12) представляют новый тип изотермы, связывающей равновесные изотермические значения C_y с начальными показателями режимных факторов C_{p0} и m/V для замкнутых объемов, в отличие от классических изотерм связывающих равновесные изотермические значения C_p и C_y, где один из факторов должен быть определен экспериментально. Изотермы (8) и (12) в совокупности с уравнением (6) способны адекватно описать как зависимость равновесной концентрации золота на АУ при любых его содержаниях в растворе, так и кинетику процесса сорбции золота на АУ при длительном контакте сорбента и золотоцианистого раствора и при любых загрузках (m/V) АУ в его объеме.

В дальнейшем для удобства и краткости изложения полученный новый тип изотермы (8) в связке с промежуточными формулами (9)—(11), а также вытекающую из (8) изотерму (12) будем называть «изотермой МЕГА» [13]. В полученном выражении для нее отсутствуют все кинетические параметры, которые были необходимы для описания кинетики процесса, включая коэффициент K_3, который зависит от степени заполнения золотом зерен активированного угля, а следовательно, и от времени сорбции t. Кроме того коэф-

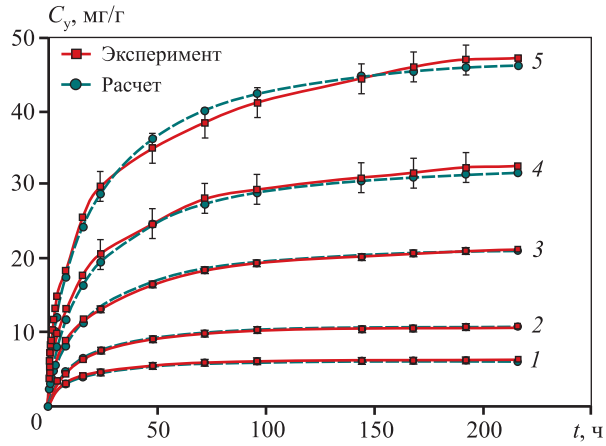


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции $Au(CN)_2^-$ на активированном угле при различной начальной концентрации золота в растворе и загрузке АУ $m/V = 0{,}5$ г/дм^3 ($m = 1{,}5$ г, $V = 3$ дм^3)
1 – $C_{p0} = 3{,}2$, ***2*** – 5,9, ***3*** – 12,7, ***4*** – 21,6, ***5*** – 39,8 мг/дм^3

Fig. 1. Kinetic curves of $Au(CN)_2^-$ adsorption onto activated carbon at different initial gold concentrations in the solution and different AC loadings $m/V = 0.5$ g/dm^3 ($m = 1.5$ g, $V = 3$ dm^3)
1 – $C_{p0} = 3.2$, ***2*** – 5.9, ***3*** – 12.7, ***4*** – 21.6, ***5*** – 39.8 mg/dm^3

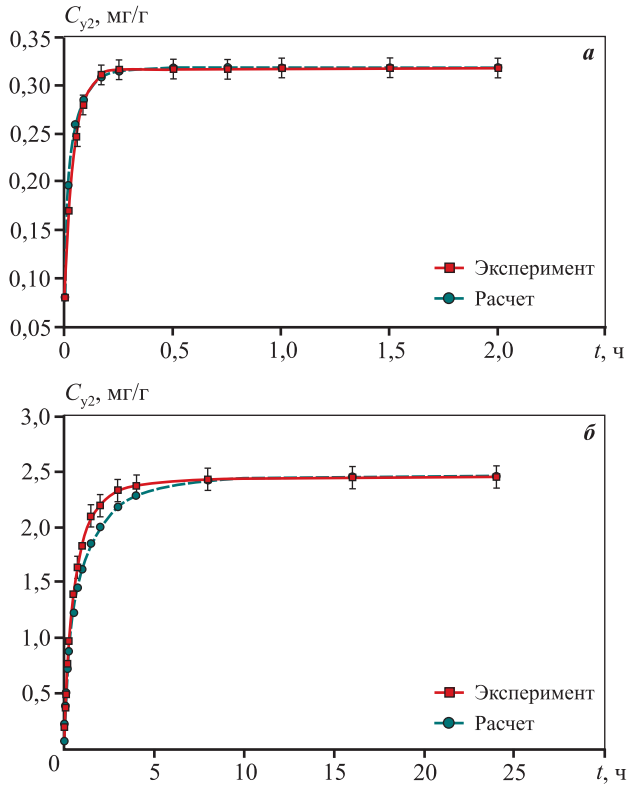


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции $Au(CN)_2^-$ на АУ при начальной концентрации золота в растворе C_{p0} = 11,9 мг/дм^3 и загрузке АУ m/V = 50 г/дм^3 (m = 75 г, V = 1,5 дм^3) (***а***) и 5 г/дм^3 (m = 7,5 г, V = 1,5 дм^3) (***б***)

Fig. 2. Kinetic curves of $Au(CN)_2^-$ adsorption onto activated carbon at an initial gold concentration in the solution C_{p0} = 11.9 mg/dm^3 and carbon loading m/V = 50 g/dm^3 (m = 75 g, V = 1.5 dm^3) (***а***) and 5 g/dm^3 (m = 7,5 g, V = 1,5 dm^3) (***б***)

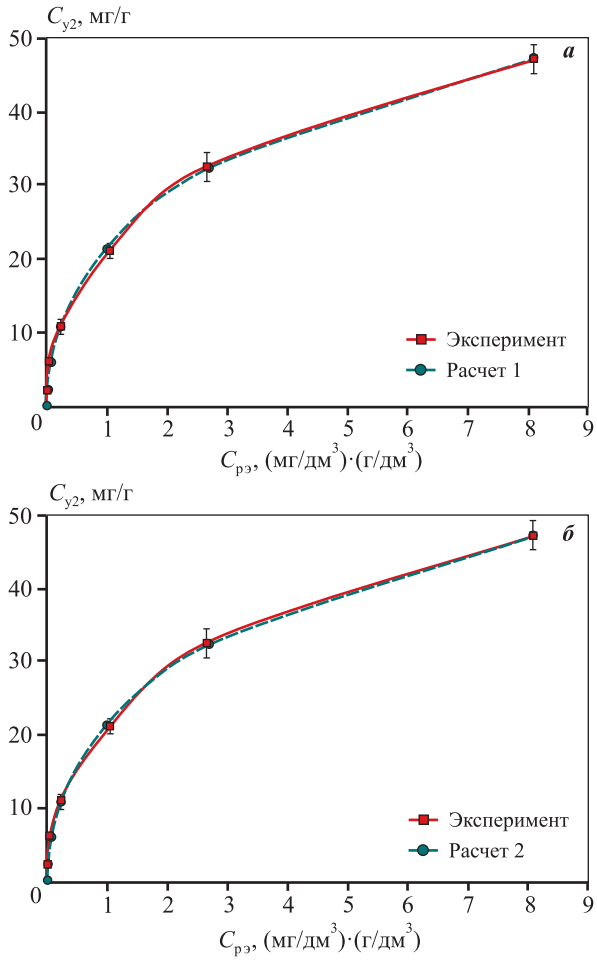


Рис. 3. Экспериментальные и расчетная изотермы МЕГА
а – расчет по формуле (8), ***б*** – по (12)

Fig. 3. MEGA isotherms: experimental and calculated curves
а – calculation using Equation (8),
б – calculated using Equation (12)

фициент K_3 зависит от начальной концентрации золота в растворе и загрузки АУ (m/V) в единице объема сорбционного аппарата или ступени в технологической схеме.

Найденные константы K_{13}, K_{23}, C_0, а также зависимость K_{13} от C_{p0}, m/V и t позволяют адекватно описать как кинетику (рис. 1 и 2), так и изотерму (рис. 3) сорбции золота из золотоцианистых растворов на активированный уголь (см. таблицу).

На графиках кинетики и изотерм сорбции указан доверительный интервал для точек экспериментальных значений, рассчитанный для надежности P = 0,95 [1].

Полученная степень адекватности результатов расчета и экспериментальных данных позволяет утверждать, что использованные физико-химические представления о сорбции золота на АУ из золотоцианистых растворов и разработанное на этой основе уравнение кинетики сорбции с его аналитическим решением дают возможность адекватного математического описания указанного процесса как с прогностической целью, так и для разработки оптимальных дискретных и непрерывных прямоточных и противоточных технологических схем.

Сравнительная характеристика разработанной математической модели и существующих моделей Флеминга

Наиболее распространенными до настоящего времени и практически используемыми для описания кинетики сорбции золота на АУ являются модели Флеминга «*Kn*» и «*Kk*» [14—16].

Kn-модель имеет вид

$$C_y - C_{y0} = KC_p t^n. \qquad (15)$$

Для процесса сорбции в замкнутом объеме не-

Экспериментальные и расчетные данные изотермы МЕГА

Experimental and calculated data of the MEGA isotherm

Параметры	№ эксперимента						
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Экспериментальные изотермические значения ($C_{у2\ эксп}$)	0,318	2,45	6,34	10,98	21,3	32,68	47,28
Изотермические значения $C_{у2}$, рассчитанные при начальных условиях $C_{р0}$, $C_{у0}$, m, V по формуле (8)	0,318	2,46	6,19	10,97	21,53	32,48	47,34
Изотермические значения $C_{у2}$, рассчитанные по формуле (12) с использованием равновесных концентраций Au из формулы (13)	0,326	2,462	6,186	10,975	21,531	32,481	47,343
Экспериментальные равновесные концентрации Au в растворе ($C_р$)	0	0	0,07	0,45	2,09	5,3	16,2
Экспериментальные равновесные концентрации Au в растворе. $C_{рэ} = C_р m/V$ – обобщенный параметр	0	0	0,035	0,225	1,045	2,65	8,1
Равновесная концентрация Au в растворе ($C_р$), рассчитанная по формуле (13)	0,000012	0,00257	0,143	0,454	1,974	5,4	16,168
Равновесная концентрация Au в растворе, рассчитанная по формуле (13). $C_{рэ} = C_р m/V$ – обобщенный параметр	0,0006	0,01285	0,0715	0,227	0,987	2,7	8,084

обходимо добавить уравнение материального баланса:

$$C_р = C_{р0} - \frac{m}{V}(C_у - C_{у0}). \quad (16)$$

При этом решение будет следующим:

$$C_у = C_{у0} + \frac{KC_{р0}t^n}{1 + K\frac{m}{V}t^n}. \quad (17)$$

Отсюда следует, что при $t \to \infty$

$$C_у = C_{у0} + \frac{m}{V}C_{р0}, \quad (18)$$

т.е. сорбция будет протекать до тех пор, пока все золото из раствора не поглотится АУ, что противоречит физическим представлениям об этом процессе и изотерме.

В присутствии в растворе свободного цианида, что характерно для практических условий, процесс сорбции сопровождается десорбцией, вследствие чего при определенных концентрациях устанавливается равновесное состояние. Совокупность этих состояний образует изотерму. При этом условии процесс сорбции никогда не протекает до конца, т.е. в растворе всегда должна оставаться некоторая остаточная концентрация сорбируемого компонента. Эти концентрации, особенно при высоких уровнях загрузки сорбента, могут принимать такие малые значения, которые не улавливаются принятыми методами контроля, что ошибочно принимается за доказательство того, что процесс идет до конца.

С другой стороны, известно, что при отсутствии свободного цианида в растворе сорбция протекает без обратного процесса десорбции, т.е. до конца. Это обстоятельство легко объяснимо, если принять гипотезу о том, что десорбция золота идет через образование из $Au(CN)_2^-$ интермедиатов, находящихся внутри угольного сорбента, в которых один CN^--ион замещается на гидроксил-ион OH^-. Сформировавшийся интермедиат частично распадается до AuCN, который, имея слабую связь с углеродной решеткой и сравнительно небольшие размеры, стремится десорбироваться, но для этого в растворе должен присутствовать свободный цианид, который переводит Au(CN) в $Au(CN)_2^-$. Если же в растворе нет свободного цианида, то AuCN, не растворимый в воде, остается в пределах угольного сорбента, и десорбция отсутствует [17—20].

В практических целях для расчета кинетики сорбции в ограниченных интервале времени и диапазоне варьирования значений $C_{р0}$ и m/V в первом приближении может быть допустимо использование *Kn*-модели для аппроксимации кинетических кривых, тем более, что наиболее часто встречающиеся из них хорошо аппроксимиру-

ются степенной функцией. Если имеется экспериментальная кинетическая кривая, то вполне допустимо в определенных временных пределах идентифицировать ее *Kn*-моделью, подобрав для этого параметры *K* и *n* исходя из условия минимума среднеквадратичного относительного отклонения экспериментальной кривой от кривой, описываемой *Kn*-моделью. Для этого исходное уравнение кинетики *Kn*-модели Флеминга для замкнутого объема (17) перепишем в виде

$$\frac{C_{yi} - C_{y0}}{C_{p0} - \frac{m}{V}(C_{yi} - C_{y0})} = Kt_i^n, \qquad (19)$$

где C_{yi} и t_i — значения экспериментальных точек кинетической кривой; *K* и *n* — искомые константы идентификации. Прологарифмировав это выражение, получим линеаризованное уравнение кинетики, из которого методом наименьших квадратов можно найти в первом приближении коэффициенты *K* и *n*:

$$\ln\left(\frac{C_{yi} - C_{y0}}{C_{p0} - \frac{m}{V}(C_{yi} - C_{y0})}\right) = \ln K + n \ln t_i . \qquad (20)$$

Найденные параметры *K* и *n* затем уточняются непосредственно по уравнению (17) путем минимизации суммы квадратов относительных отклонений экспериментальных значений C_{yi} от рассчитанных по уравнению (17). Полученные представленным выше способом значения *K* и *n* справедливы лишь для тех условий, которые были созданы для получения данной экспериментальной кинетической кривой, использованной для определения этих значений в процессе идентификации. В случае изменения условий для получения новой экспериментальной кинетической кривой потребуется получить новые значения *K* и *n*.

Поскольку параметры *K* и *n* в *Kn*-модели Флеминга не имеют определенного физического смысла, то и нахождение их функциональной зависимости от внешних условий не имеет однозначной интерпретации. Эта эмпирическая модель ненамного превосходит по научной и прогностической ценности регрессионные модели. При практическом ее использовании всегда нужно помнить про те условия и те предположения, при которых она была получена и, главное, для каких целей она была разработана. Все полуэмпирические модели имеют один существенный недостаток: они всегда используют физически не определенные параметры и при проверке на предельные значения дают физически не определенные результаты, что с научной точки зрения обесценивает их теоретическую и прогностическую ценность.

Kk-модель Флеминга 1984 г. ненамного превосходит *Kn*-модель, хотя используемые в ней параметры имеют определенный физический смысл: *K* как константа равновесия указывает на то, что в модель явным образом заложена изотерма Генри, что налагает существенные ограничения на ее использование для расчета реальных технологических схем.

Таким образом, разработанная теоретическая модель сорбции золота на АУ при сравнении с полуэмпирическими моделями Флеминга дает более адекватные результаты при идентификации полученного уравнения по конкретным эмпирическим кинетическим кривым. Более того, в отличие от моделей Флеминга, благодаря своей теоретической обоснованности, она позволяет аналитически вывести изотерму нового типа МЕГА из уравнения кинетики, которая адекватно описывает экспериментально полученную кривую изотермы и позволяет рассчитывать изотермические значения C_y (12) и C_p (13) в широком диапазоне исходных условий по загрузке угля и начальной концентрации золота в растворе (C_{p0}) и регенерированном АУ (C_{y0}).

Заключение

В отличие от *Kk*- и *Km*-моделей Флеминга представленная в работе модель кинетики сорбции золота из золотоцианистых растворов на АУ разработана на основе общепринятых фундаментальных теоретических законов. Все введенные в нее параметры имеют ясный физический смысл, а сама модель кинетики и вытекающее из нее уравнение изотермы сорбции нового типа адекватно описывают набор экспериментальных данных по кинетике и изотерме. Экспериментальные данные получены в широком диапазоне значений режимных факторов, включая как начальное содержание золота в растворе $C_{p0} \rightarrow 3{,}2 \div 39{,}8$ мг/дм^3, так и количество АУ (m/V) в объеме адсорбера, в диапазоне значений, варьирующихся от 0,5 до 50 г/дм^3. Эти значения охватывают практически весь осуществимый диапазон начальных концентраций золота в растворе и загрузок сорбента, встречающихся на практике в реальных условиях сорбции золота из растворов.

Представленные в работе математическая мо-

дель динамики процесса сорбции и уравнение изотермы нового типа (МЕГА) позволяют адекватно описать процесс сорбции золота из золотоцианистых растворов на активированный уголь как с прогностической целью, так и для расчета технологических схем и оптимизации их работы [21—23]. Универсальность разработанной математической модели во многом определена характером принятого уравнения кинетики сорбции золота на АУ и полученного на этой основе аналитического решения, из которого вытекает уравнение изотермы сорбции нового типа.

Список литературы/References

1. Елшин В.В., Миронов А.П., Лисицына А.А. Разработка и решение уравнения кинетики и изотермы адсорбции золота из цианистых растворов на активированный уголь. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024; 30(3):45—56.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-45-56
Elshin V.V., Mironov A.P., Lisitsyna A.A. Development and solution of the kinetics equation and adsorption isotherm for gold adsorption from cyanide solutions onto activated carbon. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;(3):45—56.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-45-56
2. Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Мухин В.М., Дударев В.И. Углеродные адсорбенты в технологии цианистого извлечения золота. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014; 50(6):563—567.
https://doi.org/10.7868/S0044185614060035
Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Shkolin A.V., Mukhin V.M., Dudarev V.I. Carbon adsorbents used for gold recovery technology with cyanide. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2014; 50(6):563—567. (In Russ.).
https://doi.org/10.7868/S0044185614060035
3. Medveď I., Černý R., Surface diffusion in porous media: A critical review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011;142(2-3):405—422.
https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.01.015
4. Kamke E. Differentialgleichungen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1962. 336 s.
5. Миронов А.П., Елшин В.В. Лисицына А.А. Алгоритм идентификации математической модели кинетики сорбции золота активированным углем в замкнутом объеме. В сб.: *Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов*: Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Иркутск, 19—20 апреля 2023 г.). Иркутский национальный исследовательский технический университет С. 208—212.
https://elibrary.ru/item.asp?id=53860882
6. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 1963;89(2):31—60.
https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430
7. Xie F., Chen J., Zhang X., Xu B., Wang W. Adsorption mechanism of copper and gold thiosulfates onto activated carbon. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2023;33(10):3210—3221.
https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66328-9
8. Romero H., Suarez C., Salazar N., Zambrano C., Lapo B. Evaluation of gold adsorption on activated carbon from real cyanide and thiourea leachate solutions. *Heliyon*. 2024;10(11):e31606.
https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31606
9. Galyaltdinov Sh., Brusko V., Khannanov A., Dimiev A.M. Oxidatively modified carbon as a promising material for gold extraction. *Diamond and Related Materials*. 2024;142:110826.
https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.110826
10. Xia J., Mahandra H., Ghahreman A. Efficient gold recovery from cyanide solution using magnetic activated carbon. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(40):47642—47649. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.1c13920
11. Jia Y.F., Steele C.J., Hayward I.P., Thomas K.M. Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons. *Carbon*. 1998;36(9):1299—1308.
https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00091-8
12. Jinsong X., Rajashekhar M., Twinney J., Ghahreman A. A review on adsorption mechanism of gold cyanide complex onto activation carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022; 111:35—42.
https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.04.014
13. Миронов А.П., Елшин В.В., Герасимова А.А. Моделирование кинетики процесса сорбции золота активными углями. В сб.: *Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов*: Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием (г. Иркутск, 20—21 апреля 2022 г.). Иркутский национальный исследовательский технический университет. С. 252—255.
https://elibrary.ru/item.asp?id=48404717
14. Nicol M. J., Fleming C. A., Cromberge G. The absorption of gold cyanide onto activated carbon. I. The kinetics of absorption from pulps. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 1984;84 (2):50—54.
15. Nicol M. J., Fleming C. A., Cromberge G. The absorption of gold cyanide onto activated carbon. II. Application of the kinetic model to multistage absorption circuits.

Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 1984; 84 (3):70—78.

16. Nicol M. J., Fleming C. A. The absorption of gold cyanide onto activated carbon. III. Factors influencing the rate of loading and the equilibrium. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 1984;84(4):85—93.
17. Ибрагимова Р.И., Кубышкин С.А., Фатеев А.А., Кривов А.С., Щербаков Ю.С., Мильман Б.М., Воробьев-Десятовский Н.В. Процессы, происходящие с анионом $[Au(CN)_2]^-$ при контакте с поверхностью активированного угля. *Журнал общей химии*. 2013;83(12):2254—2259. https://doi.org/10.1134/S1070363213120050
    Ibragimova R.I., Kubyshkin S.A., Fateev A.A., Krivov A.S., Fedyukevich V.A., Shcherbakov Yu.S., Mil'Man B.M., Vorob'Ev-Desyatovskii N.V. Transformations of $[Au(CN)_2]^-$ at the contact with activated carbon surface. *Zhurnal obshchei khimii*. 2013;83(12):2254—2259. (In Russ.). https://doi.org/10.1134/S1070363213120050
18. Меретуков М.А. Активные угли и цианистый процесс. М.: Руда и металлы, 2007. 285 с.
19. Ибрагимова Р.И., Гребенников С.Ф., Гурьянов В.В, Пичугина Д.А., Кривов А.С., Воробьев-Десятовский Н.В. Влияние удельной поверхности активированных углей на сорбцию ионов $[Au(CN)_2]^-$ из водных растворов. *Журнал физической химии*. 2014;88(4):679—685. https://doi.org/10.7868/S0044453714040116
    Ibragimova R.I., Grebennikov S.F., Guryanov V.V., Pichugina D.A., Krivov A.S., Vorob'Ev-Desyatovskii N.V. The effect of the specific surface area of activated carbons on the sorption of ions $[Au(CN)_2]^-$ from aqueous solutions. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2014;88(4):679—685. (In Russ.). https://doi.org/10.7868/S0044453714040116
20. Ибрагимова Р.И., Гребенников С.Ф., Гурьянов В.В., Воробьев-Десятовский Н.В. Влияние пористой структуры активированного угля на адсорбцию цианидного комплекса золота (I). *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки*. 2012;2:3—9. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17905729
    Ibragimova R.I., Grebennikov S.F., Guryanov V.V., Vorob'ev-Desyatovskii N.V. Influence of porous structure of absorbent carbon on adsorption of the gold (I) tsianid complex. *Bulletin of the St. Petersburg State University of Technology and Design. Series 1: Natural and Technical Sciences*. 2012;2:3—9. (In Russ.). https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17905729
21. Xiao Y., Azaiez J., Hill J.M. Erroneous application of pseudo-second-order adsorption kinetics model: ignored assumptions and spurious correlations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018;57(7):2705—2709. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04724
22. Жуков В.В., Шариков Ю.В., Турунен И., Лаари А. Моделирование периодического процесса выщелачивания золота цианированием. *Записки горного института*. 2013;202:178—180. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20864110
    Zhukov V.V., Sharikov Yu.V., Turunen I., Laari A. Modeling of the periodic process of gold leaching by cyanidation. *Zapiski gornogo instituta*. 2013;202:178—180. (In Russ.). https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20864110
23. Van Deventer J.S.J. Kinetic model for the reversible adsorption of gold cyanide on activated carbon. *Chemical Engineering Communications*. 1986;44(1-6):257—274. https://doi.org/10.1080/00986448608911359

Информация об авторах

Виктор Владимирович Ёлшин – д.т.н., профессор кафедры автоматизации и управления, Иркутский национальный исследовательский технический университет (ИРНИТУ).
https://orcid.org/0000-0002-0447-4831
E-mail: dean_zvf@istu.edu

Александр Петрович Миронов – к.т.н., доцент, науч. сотрудник кафедры автоматизации и управления, ИРНИТУ.
https://orcid.org/0009-0002-0530-8015
E-mail: mironoff.alexander@yandex.ru

Анастасия Андреевна Лисицына – ассистент кафедры автоматизации и управления, ИРНИТУ.
https://orcid.org/0009-0008-9781-1593
E-mail: Gerasimovan19@rambler.ru

Information about the authors

Viktor V. Elshin – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department "Automation and Control", Irkutsk National Research Technical University (INRTU).
https://orcid.org/0000-0002-0447-4831
E-mail: dean_zvf@istu.edu

Alexander P. Mironov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department "Automation and Control", INRTU.
https://orcid.org/0009-0002-0530-8015
E-mail: mironoff.alexander@yandex.ru

Anastasia A. Lisitsyna – Assistant Lecturer of the Department "Automation and Control", INRTU.
https://orcid.org/0009-0008-9781-1593
E-mail: Gerasimovan19@rambler.ru

Вклад авторов

В.В. Ёлшин – определение концепции исследования, формулирование цели работы, корректировка текста статьи, участие в обсуждении результатов.

А.П. Миронов – обработка экспериментальных данных, написание текста статьи, участие в обсуждении результатов.

А.А. Лисицына – проведение математической обработки экспериментальных данных, оформление статьи, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

V.V. Elshin – defined the research concept, formulated the study objective, revised the manuscript, and participated in the discussion of the results.

A.P. Mironov – processed the experimental data, wrote the manuscript, and participated in the discussion of the results.

A.A. Lisitsyna – performed the mathematical processing of the experimental data, prepared the manuscript, and participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 18.08.2024, доработана 31.10.2024, подписана в печать 02.11.2024

The article was submitted 18.08.2024, revised 31.10.2024, accepted for publication 02.11.2024

УДК 66.081 (546.98 + 546.55 + 546.62)
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-41-54

Научная статья
Research article

Выделение палладия из технологических растворов сорбцией на химически модифицированном кремнеземе

Т.М. Буслаева[1], Е.В. Волчкова[1], П.Г. Мингалев[2], И.В. Борягина[3]

[1] **МИРЭА – Российский технологический университет,**
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Россия, 119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86

[2] **Московский государственный университет**
Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

[3] **АО «НПК «Суперметалл»**
Россия, 115184, г. Москва, Озерковская наб., 22/24, корп. 2

✉ Татьяна Максимовна Буслаева (buslaevatm@mail.ru)

Аннотация: Настоящая работа посвящена выявлению возможности селективного выделения сорбцией палладия на химически модифицированных кремнеземах из растворов, содержащих цветные металлы и железо. Объектами исследования являлись индивидуальные (содержащие соединения одного металла) и модельные многокомпонентные растворы. Сорбентами служили кремнеземы, модифицированные группами иминодиуксусной (IDA-D), фосфоновой (PA-D) и аминометилфосфоновой (AMPA-D) кислот, а также хорошо известный химически модифицированный кремнезем, содержащий привитые группы γ-аминопропилтриэтоксисилана (APTES) с плотностью прививки функциональных групп 1,63 ммоль/г. В статических условиях при комнатной температуре для сорбентов IDA-D, PA-D и AMPA-D установлено время достижения постоянных значений сорбции ионов меди (II), никеля (II) и железа (III), обычно присутствующих в технологических растворах различного состава. Построены зависимости сорбции ионов этих металлов от концентрации соляной кислоты. Для сорбента IDA-D изучена зависимость сорбции от концентрации галогенид-иона. Показано, что сорбция указанных ионов протекает в слабокислых средах и практически отсутствует в 1–2 М HCl, причем сорбционная способность сорбентов уменьшается в ряду: IDA-D > AMPA-D > PA-D. Сделанный из полученных результатов вывод о возможности количественного разделения ионов палладия (II) и неблагородных металлов на данных комплексообразующих сорбентах (на примере IDA-D) в динамических условиях не подтвердился. Изучена сорбция ионов Pd(II), Cu(II) и Al(III) в статических и динамических условиях на химически модифицированном кремнеземе, содержащем привитые группы γ-аминопропилтриэтоксисилана (APTES), из хлоридных и хлоридно-бромидных растворов, в том числе модельных, близких по составу к технологическим растворам, образующимся при вскрытии отработанных катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода до его диоксида, содержащих палладий (0,004÷0,015 моль/л), медь (0,014÷0,049 моль/л) и алюминий (0,015÷0,060 моль/л). Выявлена возможность селективного выделения Pd(II) из растворов выщелачивания отработанных катализаторов указанным сорбентом. Предложена схема переработки отработанных катализаторов, включающая сорбцию из 0,1 М HCl, промывку насыщенной фазы сорбента водой, элюирование Pd(II) 5 %-ным раствором Thio в 0,1 М HCl. Показано, что разделение палладия и цветных металлов происходит уже на стадиях сорбции и промывки сорбента.

Ключевые слова: сорбция, химически модифицированные кремнеземы, палладий, цветные металлы, десорбция, тиомочевина.

Для цитирования: Буслаева Т.М., Волчкова Е.В., Мингалев П.Г., Борягина И.В. Выделение палладия из технологических растворов сорбцией на химически модифицированном кремнеземе. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(2):41–54.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-41-54

© 2025 г. Т.М. Буслаева, Е.В. Волчкова, П.Г. Мингалев, И.В. Борягина

Selective sorption-based separation of palladium from process solutions using chemically modified silica

T.M. Buslaeva[1], E.V. Volchkova[1], P.G. Mingalev[2], I.V. Boryagina[3]

[1] **MIREA – Russian Technological University,**
Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov
86 Vernadskogo Prosp., Moscow 119571, Russia

[2] **Moscow State University**
1 Bld, 3 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

[3] **JSC R&PC Supermetal**
2 Bld, 22/24 Ozerkovskaya nab., Moscow 115184, Russia

✉ Tat'yana M. Buslaeva (buslaevatm@mail.ru)

Abstract: This study focuses on investigating the possibility of selective separation of palladium (II) from solutions containing non-ferrous metals and iron by sorption onto chemically modified silica. The study used both individual (single-metal) and model multicomponent solutions. The sorbents included silicas functionalized with iminodiacetic acid (IDA-D), phosphonic acid (PA-D), and aminomethylphosphonic acid (AMPA-D) groups, as well as a well-known chemically modified silica bearing grafted γ-aminopropyltriethoxysilane (APTES) groups at a grafting density of 1.63 mmol/g. Under static conditions at room temperature, the time required to reach equilibrium sorption values for Cu(II), Ni(II), and Fe(III) ions – typically present in process solutions – was determined for the IDA-D, PA-D, and AMPA-D sorbents. Sorption dependencies on hydrochloric acid concentration were established for these metal ions. For IDA-D, the effect of halide ion concentration on sorption was also studied. It was shown that these ions are sorbed in weakly acidic media but not in 1–2 M HCl, and that sorption capacity decreases in the order: IDA-D > AMPA-D > PA-D. However, the conclusion that quantitative separation of Pd(II) from base metal ions could be achieved using these complexing sorbents (exemplified by IDA-D) under dynamic conditions was not confirmed. The sorption behavior of Pd(II), Cu(II), and Al(III) ions was also examined under static and dynamic conditions using the APTES-functionalized silica and chloride and chloride-bromide solutions, including model solutions simulating leach liquors generated from the treatment of spent catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation. These solutions contained 0.004–0.015 mol/L Pd, 0.014–0.049 mol/L Cu, and 0.015–0.060 mol/L Al. The results demonstrated the feasibility of selectively separating Pd(II) from leach solutions of spent catalysts using this sorbent. A processing scheme was proposed, comprising sorption from 0.1 M HCl, water rinsing of the loaded sorbent, and elution of Pd(II) with a 5 % thiourea solution in 0.1 M HCl. It was shown that separation of palladium from non-ferrous metals occurs already at the sorption and washing stages.

Keywords: sorption, chemically modified silicas, palladium, non-ferrous metals, desorption, thiourea.

For citation: Buslaeva T.M., Volchkova E.V., Mingalev P.G., Boryagina I.V. Selective sorption-based separation of palladium from process solutions using chemically modified silica. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2025;31(2):41–54.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-41-54

Введение

Палладий — уникальный металл платиновой группы, потребность в котором растет из года в год. Как следует из конъюнктурных данных [1], она не может быть удовлетворена только за счет переработки первичного сырья: примерно треть производства палладия в последние 2—3 года обеспечивается за счет переработки вторичного сырья, среди которого особо следует выделить электронный скрап, лом ювелирных изделий и, в первую очередь, отработанные катализаторы.

Среди многообразия палладиевых катализаторов для реакций гидрирования, дегидрирования, окисления, кросс-сочетания и др. отдельное место занимают катализаторы, содержащие также и медь. Достаточно упомянуть реакцию Моисеева (окисление этилена до винилацетата), реакции Соногаширы и ряд других [2—8]. Как правило, это гетерогенные катализаторы на подложке из оксида алюминия с нанесенными на нее металлами, сплавами либо солями. К ним относятся катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода на основе γ-Al_2O_3, содержащие хлорид палладия (II) и бромид меди (II) [9—11].

Переработка отдельных видов вторичного сырья осуществляется методами пиро- и гидрометаллургии, хотя гидрометаллургические процессы, безусловно, превалируют [12]. Выщелачивание

отработанных катализаторов сопровождается образованием технологических растворов сложного состава, содержащих различный набор катионов и анионов. Отсюда вытекает необходимость использования индивидуальных приемов, подходящих для переработки конкретного типа катализаторов, обеспечивающих селективное выделение палладия и очистку его от примесей. Нам представляется, что для выделения ионов ценных компонентов из таких технологических растворов наиболее перспективен сорбционный метод, который позволяет получать богатые селективные концентраты, отличается малой энергоемкостью, высокой экологичностью и простым аппаратурным оформлением. Применение этой технологии предполагает обоснованный подход к выбору сорбентов из того громадного ассортимента, который насчитывает десятки тысяч наименований, отличающихся химической природой, структурными характеристиками, сорбционной емкостью и размером зерна.

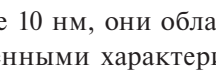
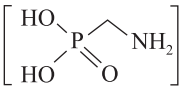
Поток научных исследований по синтезу и изучению сорбентов для решения тех или иных задач постоянно растет [13; 14]. Однако, если принять во внимание необходимость не только селективного выделения ценного компонента, но и многократного использования сорбента, то из имеющихся в распоряжении исследователей сорбентов стоит остановиться на пористых диоксидах кремния, содержащих на поверхности ковалентно связанные органические лиганды, которые специфически взаимодействуют с молекулами извлекаемых веществ, т.е. на химически модифицированных кремнеземах (ХМК). Заметим, что из-за жесткой структуры минерального каркаса они не набухают (не изменяют своего объема) в водных и органических средах, что особенно важно для колоночных процессов извлечения и разделения веществ. Помимо этого, благодаря использованию для синтеза ХМК мезопористых кремнеземов со средним диаметром пор немногим более 10 нм, они обладают более высокими массообменными характеристиками, чем сорбенты на органополимерной основе [14—19].

Наиболее универсальны азотсодержащие ХМК, и именно они в принципе позволяют решить задачу разделения платиновых и цветных металлов за счет варьирования механизма связывания и условий сорбции и десорбции. Ранее мы изучали сорбцию ионов платины (IV) и палладия (II) на самом известном ХМК с привитыми моноаминными группами, который получают с использованием относительно дешевого и промышленно производящегося модификатора γ-аминопропилтриэтоксисилана [20]. Установлено, что Pd(II), в отличие от Pt(IV), в случае высокой (десятки г/дм^3) концентрации металла в исходном растворе склонен к образованию полиядерных комплексов в фазе сорбента, сопровождающемуся существенным ростом сорбционной емкости и одновременно — трудностью элюирования. В таких условиях количественное элюирование Pd(II) возможно только 5 %-ным раствором тиомочевины (Thio) в 0,1 М HCl [21].

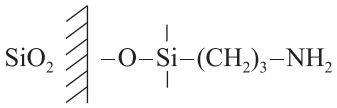
Цель настоящей работы — выявить возможность селективного выделения палладия сорбцией на химически модифицированных кремнеземах из растворов, содержащих ионы неблагородных металлов, в том числе образующихся при переработке такого вида вторичного сырья, как отработанные катализаторы низкотемпературного окисления CO до CO_2.

Экспериментальная часть

Исходными соединениями для изучения сорбции служили хлорид $PdCl_2$, синтезированный по методике [22], $CuCl_2$, $NiCl_2$, $FeCl_3$, $CuBr_2$, γ-Al_2O_3, HCl, NaCl, NaBr и Thio. Перечисленные реактивы производства ООО ТД «ХИММЕД» (Россия) имели квалификацию ХЧ. Все органические реагенты для синтеза сорбентов — производства компании Sigma-Aldrich (США). Растворы для сорбции готовили путем растворения точной навески соответствующих соединений в растворах HCl различной концентрации.

В качестве сорбентов в работе использовали химически модифицированные кремнеземы на основе силикагеля Davisil Grade 62 (W.R.Grace and Co. (США), фракция 0,07—0,2 мм, удельная поверхность — 325 м^2/г, средний диаметр пор — 13,6 нм), содержащие привитые группы иминодиуксусной  (IDA-D), фосфоновой H_3PO_3 (PA-D) и аминометилфосфоновой  (AMPA-D) кислот, а также хорошо известный химически модифицированный кремнезем на основе Силохрома С-120, серия ВГ-102/3А1 (удельная поверхность 120 м^2/г, фракция 0,1—0,2 мм, средний диаметр пор 45 нм), содержащий привитые группы γ-аминопропилтриэтоксисилана (APTES) с плотностью прививки

функциональных групп 1,63 ммоль/г следующего строения[1]:



Синтез комплексообразующих сорбентов осуществляли по следующим методикам.

1. Силикагель с привитой иминодиуксусной кислотой (IDA-D). 20 г иминодиуксусной кислоты растворяли в 180 мл 4 М NaOH при перемешивании на магнитной мешалке и комнатной температуре в течение 10 мин (значение pH раствора должно быть в интервале 12,3—12,5). Затем добавляли 3 мл 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана и двухфазную смесь перемешивали до получения прозрачного раствора, который прибавляли к суспензии 65 г силикагеля Davisil в 600 мл 5 %-ной уксусной кислоты (значение pH полученной в результате смеси должно быть в интервале 5,4—5,8). Смесь перемешивали механической мешалкой при t = = 80 °C в течение 2 ч, сорбент отфильтровывали, промывали 4 раза (по 300 мл) дистиллированной водой, сушили на фильтре, а затем выдерживали в сушильном шкафу при t = 100 °C в течение 2 ч.

2. Силикагель с привитым диэтилфосфонатом (DEP-D)[2]. К смеси из 17,6 мл 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана и 10,2 мл диэтилфосфита в 100 мл ацетонитрила добавляли 20 г силикагеля Davisil, выдерживали 11 ч при t = 70 °C и перемешивали механической мешалкой. Сорбент отфильтровывали, промывали 3 раза ацетонитрилом, 3 раза водой, 3 раза ацетонитрилом и сушили на фильтре.

3. Силикагель с привитой фосфоновой кислотой (PA-D). Смесь из 10 г сорбента DEP-D и 50 мл 20 %-ной соляной кислоты выдерживали 8 ч при 100 °C, сорбент промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, затем 3 раза ацетонитрилом (по 25 мл) и сушили на фильтре.

4. Силикагель с привитой аминометилфосфоновой кислотой (AMPA-D). В колбу помещали 35 мл 3-аминопропилтриэтоксисилана, 25 г фосфористой кислоты и 186 мл 10 %-ного раствора формальдегида, перемешивали, добавляли 660 мл концентрированной соляной кислоты и 30 г кремнезема Davisil. Смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, затем 8 ч при 80 °C и еще 12 ч при комнатной температуре. Силикагель отделяли от раствора, промывали 3 раза дистиллированной водой, упаривали при 100 °C в вакууме водоструйного насоса, затем промывали этанолом (100 мл) и сушили при 100 °C в вакууме водоструйного насоса.

Результаты элементного анализа сорбентов приведены в табл. 1. Количество привитых групп: 0,35 ммоль/г IDA-D, 0,42—0,55 ммоль/г PA-D и 0,85 ммоль/г AMPA-D.

Сорбцию ионов палладия (II), цветных металлов и железа (III) в статических условиях проводили из индивидуальных солянокислых (0,1 М — 4 М) и смешанных хлоридно-бромидных растворов при комнатной температуре (3 параллельных опыта в каждом эксперименте). Объем растворов составлял 10—15 мл, масса сорбента — 0,030 ± ± 0,001 г.

Сорбент после сорбции в статических условиях отделяли фильтрацией через стеклянную воронку с бумажным фильтром и промывали водой, после чего осуществляли десорбцию (элюирование). Элюентами служили растворы 2 и 3 М HCl и 5 %-ный раствор Thio в 0,1 М HCl; объем элюента в каждом отдельном опыте — 15 мл.

Опыты в динамическом режиме проводили в стеклянных колонках с внутренним диаметром 0,4 см. Массы сорбентов составляли 0,6 г для IDA-D и 0,15 г для APTES. Прохождение растворов через колонку происходило самотеком. После сорбции насыщенный извлекаемыми ионами сорбент промывали водой до бесцветных промывных вод, после чего пропускали раствор элюента.

Таблица 1. **Результаты элементного анализа сорбентов**[*]

Table 1. Results of elemental analysis of the sorbents

Сорбент	Содержание, мас. %			
	C	H	N	P
IDA-D	5,61	1,31	0,58	–
DEP-D	5,22	1,29	–	1,27
PA-D	5,33	1,27	–	1,69
AMPA-D	4,04	1,55	1,30	2,59

[*] Элементный анализ сорбентов выполнен в Центре коллективного пользования Института общей и неорганической химии РАН, Россия, г. Москва.

[1] Сорбент производства АО «Биохиммак СТ», г. Москва. https://bcmst.ru/

[2] DEP-D также может служить сорбентом для извлечения ионов переходных металлов, но в данной работе мы его не использовали, а рассматривали только как промежуточный продукт синтеза PA-D.

Количество сорбированного металла ($m'_{сорб}$) определяли по разности его содержания в растворе до ($m_{вх}$) и после ($m_{вых}$) сорбции. Степень извлечения сорбированного металла в сорбент определяли следующим образом:

$$E_{сорб} = \frac{m'_{сорб}}{m_{вх}} \cdot 100\ \%.$$

Степень извлечения металла с сорбента в промывные воды рассчитывали как отношение количества металла в промывных водах к сорбированному:

$$E_{пром} = \frac{m_{пром}}{m'_{сорб}} \cdot 100\ \%.$$

Разницу между количеством сорбированного металла и содержанием металла в промывных водах считали количеством металла, оставшегося на сорбенте после промывки ($m'_{пром}$).

Общую степень извлечения металла в раствор после сорбции и промывки рассчитывали как отношение суммы количеств металла в растворе после сорбции ($m_{вых}$) и в промывных водах ($m_{пром}$) к исходному содержанию металла в растворе, поступившего на сорбцию ($m_{вх}$):

$$E_{общ\ (р\text{-}р)} = \frac{m_{вых} + m_{пром}}{m_{вх}} \cdot 100\ \%.$$

Степень элюирования с сорбента находили как отношение массы металла в элюенте ($m_{эл}$) к массе металла, оставшегося на сорбенте после промывки:

$$E_{эл} = \frac{m_{эл}}{m'_{пром}} \cdot 100\ \%.$$

Исходные концентрации металлов при проведении опытов в динамическом режиме для модельных растворов, соответствующих по составу технологическим растворам, образующимся при вскрытии отработанных Pd—Cu-катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода до диоксида, варьировали, исходя из их состава: 1,5 % Pd, 3,5 % Cu от массы носителя γ-Al_2O_3 [9].

Анализ водных растворов на палладий, медь, никель и железо проводили на атомно-абсорбционном спектрометре с пламенным атомизатором NOV AA 330 (Analytik Jena, Германия), а Al-содержащих растворов — на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией КВАНТ-Z (ООО «Кортэк», Россия). В случае необходимости разбавления проб для проведения анализа от каждого раствора отбирали по 3 аликвоты одинакового объема, переносили в колбы и доводили до метки раствором HCl (1:5). Погрешность анализа не превышала 5 отн. % для анализа с пламенной атомизацией пробы и 7 отн. % для электротермической атомизации соответственно.

Исследование модельных растворов сложного состава осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) без предварительной пробоподготовки либо после их дополнительного разбавления деионизированной водой в 50—10000 раз. Измерения проводили на масс-спектрометре Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), снабженном 2-ходовой стеклянной распылительной камерой, стеклянным распылителем MicroMist и кварцевой горелкой. Обработку полученных результатов проводили с помощью программного обеспечения Agilent Mass Hunter (Agilent Technologies, США). Погрешность измерения не превышала 5 отн. %.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов в диапазоне длин волн $\lambda = 200 \div 1000$ нм снимали на спектрофотометре Helios Alpha Local Control System (Termo Spectronic, США) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при комнатной температуре. Точность установки длины волны была в пределах 0,05—0,1 нм.

Рентгенофотоэлектронный спектр (РФЭС) записывали на приборе LAS фирмы Riber при использовании в качестве внешнего стандарта линии, отвечающей энергии связи C1s (285,0 эВ).

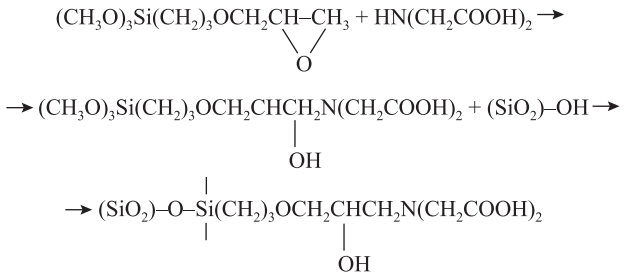
Результаты и их обсуждение

Ранее [23] нами была изучена сорбция ионов Pd(II) из хлоридных растворов, содержащих ионы цветных металлов, кремнеземами с привитыми N- и S-содержащими органическими молекулами. Выявлены условия их отделения от ионов цветных металлов, которые присутствуют в технологических растворах, образующихся в процессах переработки различных концентратов платиновых металлов. Показано, что примесные ионы проходят через всю технологическую схему и в конце концов уходят в сброс. При этом на стадиях сорбции и десорбции следует контролировать полноту отделения ионов палладия (II) от ионов цветных металлов и вводить дополнительную операцию промывки сорбента [23]. По нашему мнению, удаление примесей до стадии выделения палладия и/или другого металла платиновой группы должно положительно сказаться на сокращении вре-

мени процесса регенерации/рециклинга ценного компонента и количества промывных растворов.

Судя по литературным данным [24—31], наиболее перспективные типы сорбентов для решения задачи удаления ионов металлов-примесей — сорбенты с привитыми группами аминокарбоновых кислот, в частности иминодиуксусной (типа Dowex A-1), аминометилфосфоновой и фосфоновой[1]. Поэтому в качестве сорбентов для предварительного выделения ионов неблагородных металлов (Cu(II), Ni(II) и Fe(III)) мы опробовали силикагели с привитыми группами иминодиуксусной (IDA-D), аминометилфосфоновой (AMPA-D) и фосфоновой H_3PO_3 (PA-D) кислот.

Для получения сорбентов с привитыми группами аминокарбоновых кислот, в частности иминодиуксусной, традиционно используют обработку аминосодержащих сорбентов галоидуксусными кислотами — XCH_2COOH, X = Cl, Br. Мы предложили альтернативную схему синтеза с использованием глицидилоксипропилтриметоксисилана и иминодиуксусной кислоты (IDA-D):

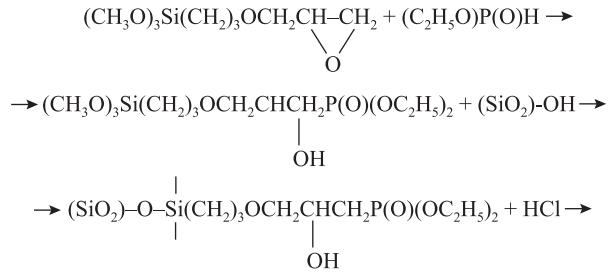


IDA-D

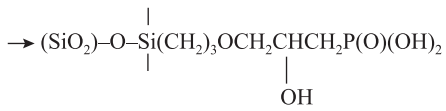
Синтез модификатора проходит в щелочной среде при pH = 12,3÷12,5, нанесение модификатора на поверхность силикагеля — при pH = 5,6÷5,8. Заметим, что все стадии процесса протекают в водных растворах без использования органических растворителей.

Необходимо подчеркнуть, что попытка применить аналогичную методику для получения силикагеля с привитой фосфоновой кислотой оказалась неудачной: при проведении реакции в щелочной среде протекал побочный процесс окисления фосфористой кислоты кислородом воздуха, который снижал выход целевого продукта.

Поэтому использовали альтернативный метод получения сорбента с привитой диэтилфосфоновой кислотой (DEP-D), который состоял в прививке эфира фосфоновой кислоты (PA-D) с последующим его гидролизом:

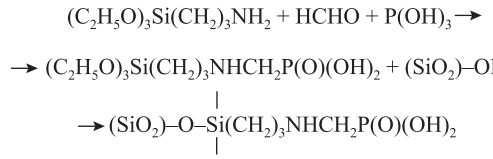


DEP-D



PA-D

Для прививки к поверхности силикагеля групп аминометилфосфоновой кислоты (AMPA-D) использовали следующую схему:



AMPA-D

Данные элементного анализа полученного сорбента (табл. 1) дают соотношение C:N:P = 4:1:1, которое отвечает сорбенту AMPA-D с привитой аминометилмонофосфоновой кислотой.

Предварительными опытами по исследованию сорбции в статических условиях установлено, что для достижения постоянных значений сорбции ионов неблагородных металлов выбранными сорбентами достаточно 10-минутного контакта фаз.

Зависимости сорбции ионов Cu(II), Ni(II) и Fe(III) от кислотности раствора на сорбентах IDA-D, AMPA-D и PA-D представлены на рис. 1 и 2. Видно, что сорбция протекает в слабокислых средах и практически отсутствует в 1—2 М HCl. Сорбционная способность сорбентов уменьшается в ряду IDA-D > AMPA-D > PA-D.

В табл. 2 представлены данные по влиянию концентрации хлорид-иона на сорбцию ионов Cu(II), Ni(II) и Fe(III) на сорбенте IDA-D, из которой видно, что в интервале концентраций от 10 до 90 г/дм^3 оно практически отсутствует.

Таким образом, совокупность полученных данных указывает на то, что наиболее перспективным сорбентом для извлечения ионов неблагородных

[1] На этом этапе работы сорбцию ионов Al(III) не изучали.

металлов из технологических растворов сложного состава служит IDA-D.

Опыты по разделению ионов палладия (II), цветных металлов и железа на сорбенте IDA-D в динамических условиях, результаты которых сведены в табл. 3, показали, что в фазу сорбента переходят преимущественно Cu(II) и Fe(III). Ионы Pd(II) хотя и сорбируются данным комплексообразующим сорбентом, но степень их извлечения в фазу сорбента не превышает 39 %. На стадии промывки они практически полностью (99,3 %) переходят в промывные воды (общее извлечение в растворы при этом составляет 99,7 %). Ионы Ni(II), по всей видимости, вытесняются ионами Cu(II) и Fe(III), которые обладают большим сродством к сорбенту. Отсюда следует вывод, что разделение ионов Pd(II) и неблагородных металлов, в первую очередь Ni(II) и Cu(II), сорбцией на комплексо-

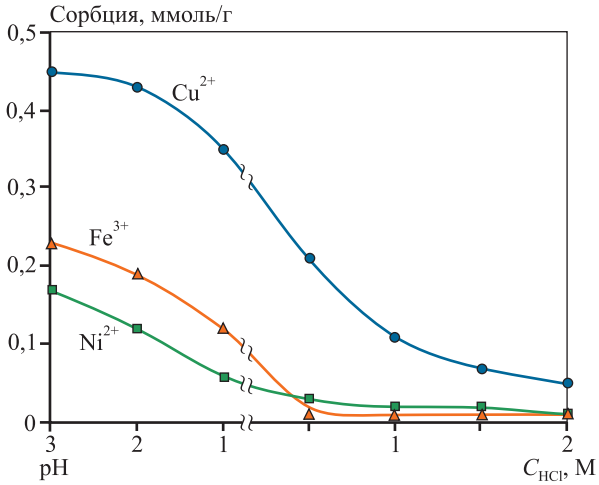


Рис. 1. Зависимость сорбции Cu(II), Ni(II) и Fe(III) от концентрации HCl на сорбенте IDA-D
$C_{мет} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{сорб} = 0{,}03$ г, $V_{р\text{-}р} = 10$ мл, время контакта фаз 10 мин

Fig. 1. Dependence of Cu(II), Ni(II), and Fe(III) sorption on HCl concentration on the IDA-D sorbent
$C_{met} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m_{sorb} = 0.03$ g, $V_{solution} = 10$ mL, contact time – 10 min

Таблица 2. **Зависимость сорбции Cu(II), Ni(II), Fe(III) от концентрации хлорид-иона***

Table. 2. Effect of chloride ion concentration on the sorption of Cu(II), Ni(II), and Fe(III) ions on the IDA-D sorbent

$[Cl^-]$, г/дм^3	Сорбция, ммоль/г		
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}
10	0,36	0,07	0,13
30	0,33	0,07	0,16
50	0,33	0,07	0,11
70	0,38	0,05	0,11
90	0,38	0,05	0,12

* $C_{мет} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{сорб} = 0{,}03$ г, $V_{р\text{-}р} = 10$ мл, время контакта фаз 10 мин.

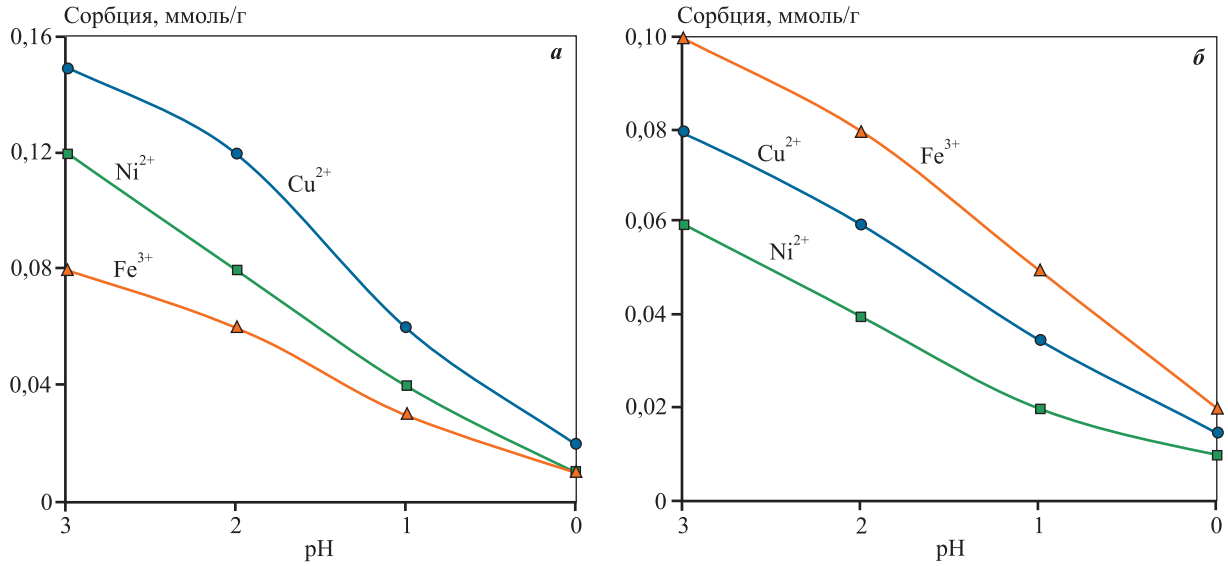


Рис. 2. Зависимость сорбции ионов Cu(II), Ni(II) и Fe(III) от концентрации HCl на сорбентах AMPA-D (*а*) и PA-D (*б*)
$C_{мет} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $m_{сорб} = 0{,}03$ г, $V_{р\text{-}р} = 10$ мл, время контакта фаз 10 мин

Fig. 2. Dependence of (II), Ni(II), and Fe(III) ion sorption on HCl concentration on the AMPA-D (*а*) and PA-D (*б*) sorbents
$C_{met} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $m_{sorb} = 0.03$ g, $V_{solution} = 10$ mL, contact time – 10 min

Таблица 3. **Результаты разделения ионов Pd(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) в процессе сорбции на сорбенте IDA-D в динамических условиях ($m_{сорб}$ = 0,6 г)**

Table. 3. Results of separation of Pd(II), Cu(II), Ni(II), and Fe(III) ions during sorption on IDA-D sorbent under dynamic conditions (m_{sorb} = 0.6 g)

Параметр	Pd(II)	Cu(II)	Ni(II)	Fe(III)
Сорбция ($V_{вх} = V_{вых}$ = 7 мл)				
$m_{вх}$, мкг	3720	2220	2050	1960
$m_{вых}$, мкг	2280	77	1645	350
$m'_{сорб}$, мкг	1440	2143	405	1610
$E_{сорб}$, %	38,7	96,5	19,8	82,1
Промывка водой ($V_{пром}$ = 5,4 мл)				
$m_{пром}$, мкг	1430	130	405	162
$m'_{пром}$, мкг	10	2013	0	1448
$E_{пром}$, %	99,3	6,1	>99,9	10,1
$E_{общ\ (р\text{-}р)}$, %	99,7	9,3	>99,9	26,1
Элюирование 2 М HCl ($V_{эл}$ = 7 мл)				
$m_{эл}$, мкг	0,7	1995	0	1295
$E_{эл}$, %	7	99,1	0	89,4

образующих сорбентах в принципе возможно, но количественная сорбция сопутствующих палладию ионов не достигается. Поэтому мы вернулись к традиционному подходу, обеспечивающему селективное выделение Pd(II) из технологического раствора. Для этой цели использовали давно успешно зарекомендовавший себя химически модифицированный кремнезем APTES для апробации сорбционного извлечения Pd(II) из растворов, образующихся при регенерации катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода на основе γ-Al_2O_3, в состав которых изначально входили хлорид палладия (II) и бромид меди (II).

Так как состав и строение комплексов оказывают существенное влияние на процесс сорбции, а при переработке такого рода катализаторов образуются растворы, содержащие одновременно хлорид- и бромид-ионы, то выявление состава комплексов является важной задачей. Анализ состояния ионов Cu(II) и Pd(II) на основании ЭСП в данной системе удобен, так как в видимой области спектра полосы поглощения галогенидных комплексов Pd(II) наблюдаются в диапазоне λ = 470÷÷505 нм, а поглощение ионов Cu(II) лежит в более длинноволновой области. На рис. 3 представлен ЭСП модельного раствора, отвечающего по составу технологическим растворам, которые образуются в результате выщелачивания отработанных катализаторов низкотемпературного окисления CO [9]. Там же приведены спектры поглощения растворов $PdCl_2$ и $CuBr_2$ в 1 М HCl.

Как видно из рис. 3, в спектре модельного раствора в видимой области присутствуют две полосы поглощения с максимумами при λ = 480 и 830 нм. Известно, что в растворах, содержащих хлорид- и бромид-ионы, палладий (II) склонен образовывать смешанные галогенидные комплексы $[PdCl_{4-n}Br_n]^{2-}$, состав которых определяется соотношением галогенид-ионов [32]. При этом ЭСП растворов, в которых доминирует комплекс $[PdCl_4]^{2-}$, характеризуется наличием полос поглощения при λ = 473 нм (ε =161 моль$^{-1}$·см$^{-1}$) и 606 нм (ε = 10 моль$^{-1}$·см$^{-1}$) [33]. В видимой области ЭСП растворов, содержащих анионы $[PdBr_4]^{2-}$, наблюдаются полоса переноса заряда при λ = 417 нм (ε = = 790 моль$^{-1}$·см$^{-1}$) и широкая полоса поглощения при λ = 495÷505 нм (ε = 360 моль$^{-1}$·см$^{-1}$), отвечающая *d*–*d*-переходам [32—34].

Предварительными опытами мы выявили, что при добавлении бромид-ионов к солянокислому Pd-содержащему раствору в ЭСП полоса поглощения при λ = 473 нм начинает смещаться в длинноволновую область вследствие замещения хлорид-ионов во внутренней координационной сфере на Br^-. При этом в 0,1 М HCl полное замещение наблюдается уже при соотношении $[PdCl_4]^{2-}$: Br^- =

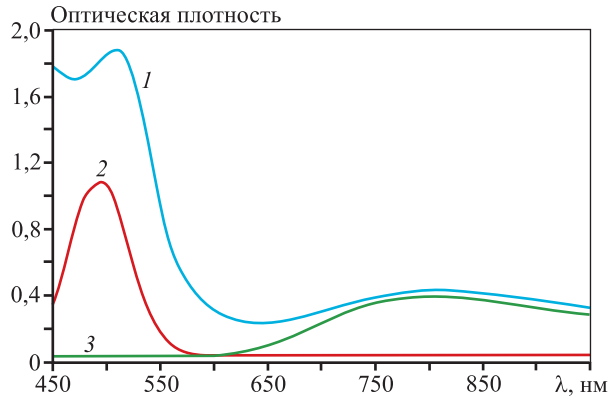


Рис. 3. ЭСП модельного раствора в 1 М HCl (***1***), раствора $PdCl_2$ в 1 М HCl (***2***) и раствора $CuBr_2$ в 1 М HBr (***3***)
$C_{Pd} = 2\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{Cu} = 1\cdot10^{-2}$ моль/л

Fig. 3. Electronic absorption spectra (EAS) of the model solution in 1 M HCl (***1***), the $PdCl_2$ solution in 1 M HCl (***2***), and the $CuBr_2$ solution in 1 M HBr (***3***)
$C_{Pd} = 2\cdot10^{-3}$ mol/L, $C_{Cu} = 1\cdot10^{-2}$ mol/L

= 1 : 100 (λ = 505 нм), а в 1 М HCl даже при соотношении $[PdCl_4]^{2-}$: Br^- = 1 : 500 образования комплекса $[PdBr_4]^{2-}$ не происходит.

Таким образом, на основании наличия в спектре модельного раствора полосы поглощения при λ = 480 нм нами доказано, что в технологическом растворе, полученном в результате выщелачивания катализатора 1 М HCl, палладий сохраняется в виде $[PdCl_4]^{2-}$. Однако при снижении кислотности раствора, например при разбавлении водой, вероятность образования смешанных $[PdCl_{4-n}Br_n]^{2-}$-комплексов существенно возрастает.

Далее обсудим состояние ионов меди (II) в данном растворе. ЭСП индивидуального раствора, полученного растворением навески $CuBr_2$ в 1 М HBr, характеризуется широкой полосой поглощения в области λ = 810÷815 нм (рис. 3). Из литературных данных [35] известно, что в хлоридных средах в зависимости от концентрации хлорид-иона Cu(II) может присутствовать в виде суммы акватированных комплексов состава $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(H_2O)_2Cl_2]$, $[Cu(H_2O)_3Cl]^+$ и $[Cu(H_2O)Cl_3]^-$. В видимой области комплексу $[Cu(H_2O)_3Cl]^+$, который доминирует в диапазоне концентраций хлорид-иона 0,1—1,0 моль/л, соответствует полоса поглощения при λ = 870 нм (ε = 80 моль$^{-1}$·см$^{-1}$). Небольшое смещение ее максимума до 830 нм в растворе выщелачивания свидетельствует о наличии смешанных акватированных и галогенидных форм меди (II) в растворе.

Исследования сорбции в статических условиях ионов Pd(II), Cu(II) и Al(III) на сорбенте APTES из индивидуальных солянокислых растворов показали, что постоянные ее значения для Pd(II) достигаются за 5—10 мин перемешивания фаз (0,156 ммоль/г), для Cu(II) — за 20—30 мин (0,084 ммоль/г для $CuCl_2$ и 0,060 ммоль/г для раствора $CuBr_2$ в 1 HCl), тогда как время установления постоянного значения сорбции для ионов Al(III) составляет 45 мин (0,319 ммоль/г). Заметим, что сорбция Pd(II) выбранным сорбентом и комплексообразование в процессе сорбции достаточно подробно рассмотрены в нашей более ранней работе [20].

Рост концентрации HCl в растворе приводит к снижению сорбции палладия (II) и меди (II) (табл. 4): так, например, в 0,1 М HCl сорбция по Pd(II) и Cu(II) составляет 1,43 и 0,97 ммоль/г, а для 4 М HCl — 0,4 и 0,6 ммоль/г соответственно.

Снижение сорбции указанных ионов палладия и меди на сорбенте APTES с увеличением концентрации соляной кислоты обычно связано

Таблица 4. **Зависимость сорбции Pd(II), Cu(II) и Al(III) в статических условиях от концентрации HCl**

Table 4. Dependence of Pd(II), Cu(II), and Al(III) sorption under static conditions on HCl concentration

Металл*	Сорбция, ммоль/г, при C_{HCl}, М				
	0,1	0,5	1	2	4
Pd	1,43	1,07	0,77	0,43	0,4
Cu	0,97	**	0,67	0,65	0,6
Al	–	**	2,87	2,81	2,69

* $C_{Pd}^{исх}$ = 14 ммоль/л, $C_{Cu}^{исх}$ = 55 ммоль/л, $C_{Al}^{исх}$ = 56 ммоль/л.

** Эксперимент не проводили.

с конкурирующей сорбцией галогенид-ионов [20; 36; 37]. При этом ионы Al(III) начинают сорбироваться только при CHCl > 1 М, и значение сорбции практически остается постоянным — примерно 2,8 ммоль/гсорбента. По нашему мнению, полученная для ионов Al(III) зависимость обусловлена преимущественно участием силанольных групп матрицы сорбента в катионном замещении протонов на катионы Al(III) [38]. В то же время нельзя не учесть отмеченный в ряде публикаций [39; 40] факт образования некой доли анионных хлорокомплексов Al(III) с ростом кислотности растворов.

Опираясь на полученные в статических условиях данные, была проверена возможность отделения ионов Pd(II) от ионов Cu(II) и Al(III) при проведении сорбции в динамическом режиме. При этом для достижения лучшего результата по разделению указанных элементов сорбцию осуществляли из раствора с концентрацией соляной кислоты 0,1 М.

В качестве элюирующих исследовали растворы 2 и 3 М HCl (комнатной температуры и с t = 60÷÷65 °C), однако результаты десорбции оказались неудовлетворительными как в статических, так и в динамических условиях. Поэтому в качестве элюента далее использовали 0,1 М солянокислый раствор тиомочевины (Thio) (5 %) [21].

Исследовали процесс разделения ионов цветных металлов и палладия в динамических условиях из модельного раствора, имитирующего раствор выщелачивания катализатора и разбавленного до 0,1 М HCl. Провели 3 цикла сорбции—промывки—десорбции на одном и том же сорбенте. Исходный объем раствора на стадии сорбции составлял 2,4, 1,7 и 1,2 мл (1-й, 2-й и 3-й циклы соответственно).

Таблица 5. **Результаты эксперимента по разделению Pd(II), Cu(II) и Al(III) на сорбенте APTES**

Table. 5. Results of the experiment on the separation of Pd(II), Cu(II), and Al(III) using the APTES sorbent

№ опыта	Стадия сорбции $E_{сорб}$, %			Стадия промывки сорбента после сорбции (растворы после сорбции и промывки), $E_{пром}$, %			Стадия элюирования (раствор после элюирования 5 %-ным Thio в 0,1 М HCl)		
	Pd	Cu	Al	Pd	Cu	Al	$V_{р\text{-}ра}$, мл	C_{Pd}, мкг/мл	$E_{эл}^{Pd}$, %
1-й цикл	>99,9	15,1	1,3	**	95,2	99,0	8,5	406	90,1
2-й цикл	>99,9	17,0	4,6	**	98,0	97,1	11,4	212	89,1
3-й цикл	>99,9	18,3	17,2	**	97,0	95,2	9,9	164	84,8

* C_{Pd} = 15 ммоль/л, C_{Cu} = 49 ммоль/л, C_{Al} = 60 ммоль/л, C_{HCl} = 0,1 М, $m_{сорб}$ = 0,15 г.

** Ионы палладия в растворах не обнаружены.

Сорбент после сорбции промывали водой до бесцветных капель (объем промывных вод составлял порядка 50 мл), далее осуществляли элюирование ионов палладия 5 %-ным раствором Thio в 0,1 М HCl (8,5—11,4 мл). Приведенные в табл. 5 данные свидетельствуют о том, что на стадии сорбции Pd(II) переходит в фазу сорбента более чем на 99,9 %, Cu(II) на 15,1—18,3 %, Al на 1,3—17,2 %. Операция промывки сорбента дистиллированной водой позволила практически полностью удалить из фазы сорбента ионы цветных металлов (E_{Cu}^{Σ} = = 95,4÷97,0 %, E_{Al}^{Σ} = 95,2÷99,0 %).

Таким образом, в ходе сорбции и промывки наблюдалось практически полное разделение палладия (II) и сопутствующих цветных металлов. Степень извлечения Pd(II) в элюат составила 85—90 %. Показано, что предложенный сорбент стабильно выдерживает более 3 циклов работы.

На основании проведенного исследования нами предложена схема переработки отработанных катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода, содержащего $PdCl_2$ и $CuBr_2$, включающая следующие стадии:

1) выщелачивание отработанных катализаторов 1 М HCl;
2) корректировка кислотности полученного раствора до pH = 1;
3) сорбция на сорбенте АПТЭС;
4) промывка сорбента водой;
5) десорбция палладия солянокислым раствором Thio;
6) выделение палладия из полученного элюата.

На стадии сорбции происходит селективное выделение палладия на сорбенте APTES, а цветные металлы концентрируются в объединенном с промывными водами растворе после сорбции [21].

Необходимо подчеркнуть, что в процессе десорбции в элюате образуется тетратиомочевинный комплекс состава $[Pd(Thio)_4]^{2+}$ оранжевого цвета [20], из которого действием 5 М раствора NaOH можно получить рентгеноаморфный осадок металлического палладия. Действительно, по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, энергия связи $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ электронов палладия в исследуемом образце равна 341,1 и 335,8 эВ, что соответствует $Pd_{мет}$ [41]. В качестве восстановителя палладия ($E^0_{Pd^{2+}/Pd}$ = 0,92 В) выступает тиомочевина, которая окисляется до формамидинодисульфида (Fds): стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы Fds/2Thio составляет 0,42—0,48 В [42].

Извлечение палладия в твердый продукт практически количественное.

Выводы

1. В статистических условиях исследованы зависимости сорбции ионов Cu(II), Ni(II) и Fe(III) на сорбентах IDA-D, AMPA-D и PA-D от кислотности раствора, а для сорбента IDA-D — еще и от концентрации хлорид-ионов, по результатам которых можно рекомендовать для извлечения неблагородных металлов сорбент IDA-D.

2. На основании данных по сорбции ионов Pd(II), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) указанным сорбентом в динамических условиях установлено, что предварительное извлечение ионов неблагородных металлов из технологических растворов, образующихся при переработке различных видов сырья, содержащего благородные металлы (в нашем случае — палладий), сорбцией на комплексообразующих химически модифицированных кремнеземах не обеспечивает селективное выделение Pd(II).

3. На примере растворов, образующихся в процессе регенерации катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода и содержащих хлорид- и бромид-анионы, показана возможность отделения палладия от цветных металлов сорбцией на химически модифицированном кремнеземе, содержащем привитые группы γ-аминопропилтриэтоксисилана (APTES). С учетом химического состояния сорбируемых ионов в растворах в статических условиях определено время достижения постоянных значений сорбции Pd(II), Cu(II) и Al(III), получены зависимости сорбции от кислотности растворов и показано, что степень извлечения Pd(II), Cu(II) с ростом кислотности от 0,1 М до 4 М HCl снижается; Al(III) начинает сорбироваться при CHCl ≥ 1 М, причем сорбционная емкость сорбента по отношению к Al(III) остается постоянной.

4. Определены оптимальные условия разделения ионов Pd(II), Cu(II) и Al(III) на сорбенте APTES в динамическом режиме: сорбция из 0,1 М HCl, промывка сорбата водой, элюирование Pd(II) 5 %-ным раствором Thio в 0,1 М HCl. Выявлено, что при использовании данной схемы разделение палладия и цветных металлов достигается уже на стадиях сорбции и промывки сорбента.

5. Получение металлического палладия происходит его восстановлением из тиомочевинного раствора элюата 5 М раствором NaOH.

Список литературы/References

1. PGM Market Report, May 2024. London: Johnson Matthey, 2024. P. 48. https://matthey.com/documents/161599/509428/PGM-Market-Report-24.pdf/4d557d3b-47d1-d975-c4af-5df1c81000f0?t=1715228936090
2. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2010. 599 с.
3. Valishina E.A., Guedes da Silva M.F.C., Kinzhalov M.A., Timofeeva S.A., Buslaeva T.M., Haukka M., Pombeiro A.J.L., Boyarskiy V.P, Kukushkin V.Yu., Luzyanin K.V. Palladium — ADC complexes as effective catalysts in copperfree and room temperature Sonogashira coupling. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2014;395:162—171. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.018
4. Goulas K.A., Sreekumar S., Song Y., Kharidehal P., Gunbas G., Dietrich P.J., Johnson G.R., Wang Y.C., Grippo A.M., Grabow L.C., Gokhale A.A., Toste F.D. Synergistic effects in bimetallic palladium—copper catalysts improve selectivity in oxygenate coupling reactions. *Journal of the American Chemical Society.* 2016;138(21): 6805—6812. https://doi.org/10.1021/jacs.6b02247
5. Yang H., Qin S., Yue Y., Liu L., Wang H., Lu J. Entrapment of a pyridine derivative within a copper—palladium alloy: a bifunctional catalyst for electrochemical reduction of CO_2 to alcohols with excellent selectivity and reusability. *Catalysis Science and Technology.* 2016;6: 6490—6494. https://doi.org/10.1039/ C6CY00971A
6. Kanwal I., Mujahid A., Rasool N., Rizwan K., Malik A., Ahmad G., Shah S.A.A., Rashid U., Nasir N.M. Palladium and copper catalyzed Sonogashira cross coupling an excellent methodology for C—C bond formation over 17 years: A review. *Catalysts.* 2020;10(4):443. https://doi.org/10.3390/catal10040443
7. Obradović M.D., Lačnjevac U.Č., Radmilović V.V., Gavrilović-Wohlmuther A., Kovač J., Rogan J.R., Radmilović V.R., Gojković S.Lj. Palladium-copper bimetallic surfaces as electrocatalysts for the ethanol oxidation in an alkaline medium. Available at SSRN 4455250.2023. https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4455250
8. Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berlowska J., Dziugan P., Witońska I. Hydrogenation of furfural over Pd—Cu/Al_2O_3 catalysts. The role interaction between palladium and copper on determining catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2014;395:337—348. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.41
9. Bruk L., Titov D., Ustyugov A., Zubavichus Ya., Chernikova V., Tkachenko O., Kustov L., Murzin V., Oshanina I., Temkin O. The mechanism of low-temperature oxidation of carbon monoxide by oxygen over the $PdCl_2$—$CuCl_2$/γ-Al_2O_3 nanocatalyst. *Nanomaterials.* 2018;8(4):217. https://doi.org/10.3390/nano8040217
10. Bruk L. G., Ustyugov A. V., Katsman E. A., Iskhakova L.D., Oshanina I.V., Tkachenko O.P., Kustov L.M., Temkin O.N. Kinetics and mechanism of the low-temperature oxidation of carbon monoxide with oxygen on a $PdCl_2$—$CuCl_2$/γ-Al_2O_3 catalyst. *Kinetics and Catalysis.* 2017;58 (2):179—190. https://doi.org/10.1134/S0023158417020033
11. Feng Ya., Wang Li, Zhang Ya., Guo Yu. Deactivation mechanism of $PdCl_2$—$CuCl_2$/Al_2O_3 catalysts for CO oxidation at low temperatures. *Chinese Journal of Catalysis.* 2013;34(5):923—931. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60556-7
12. Giovanna N., Goosey E., Yildiz D.S., Loving E., Nguyen V.T., Riaño S., Yakoumis I., Martinez A.M., Siriwardana A., Unzurrunzaga A., Spooren J., Atia T.A., Michielsen B., Dominguez-Benetton X., Lanaridi O.

Platinum group metals recovery using secondary raw materials (PLATIRUS): Project overview with a focus on processing spent autocatalyst. *Johnson Matthey Technology Review*. 2021;65(1)127—147. https://doi.org/10.1595/205651321X16057842276133

13. Ehrlich G.V., Buslaeva T.M., Maryutina T.A. Trends in sorption recovery of platinum metals: A critical survey. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(14): 1797—1818. https://doi.org/10.1134/S0036023617140030
14. Lisichkin G.V., Olenin A.Y. Chemically modified silica in sorption-instrumental analytical methods. *Russian Journal of General Chemistry*. 2021;91(5):870—889. https://doi.org/10.1134/S1070363221050182
15. Radi Smaail, El-Abiad Chahrazad, Moura Nuno M.M., Faustino Maria A.F., Neves M. Graça P.M.S. New hybrid adsorbent based on porphyrin functionalized silica for heavy metals removal: synthesis, characterization, isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;370:80—90. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.058
16. Giannakoudakis D.A., Anastopoulos I., Barczak M., Antoniou E., Terpiłowski K., Mohammadi E., Shams M., Coy E., Bakandritsos A., Katsoyiannis I.A., Colmenares J.C., Pashalidis I. Enhanced uranium removal from acidic wastewater by phosphonate-functionalized ordered mesoporous silica: Surface chemistry matters the most. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;413:125279. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125279
17. Abdelrahman E.A., Khalil M.M.H., Khairy M., El-Reash Ya.G.A., Gad H.M., Katouah H.A., Saad F.A., Rayes S.M.E., Rehman Kh.U. Modification of hydroxysodalite nanoparticles by (3-aminopropyl)trimethoxysilane and isatoic anhydride as a novel composite for efficient sorption of Cu(II) ions from aqueous media. *Silicon*. 2024;16:1083—1096. https://doi.org/10.1007/s12633-023-02743-6
18. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.Я. Сорбция палладия кремнеземом, химически модифицированном N-аллил-N'-пропилтилтиомочевиной с последующим спектрометрическим определением. *Журнал аналитической химии*. 1999; 54 (12): 1254—1258.
Losev V.N., Volkova G.V., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K., Yanovskaya E. Ya. Sorption of palladium by silica chemically modified with N-allyl-N'-propyltylthiourea, followed by spectrometric determination. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1999;54(12):1254—1258. (In Russ.).
19. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов родия и иридия с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфоний-хлорид)—N'-пропилтиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(6):961—966.
Losev V.N., Kudrina U.V., Trofimchuk A.K. Features of the interaction of chloride and tin chloride complexes of rhodium and iridium with N-(2,6-dimethyl-4-methylenetriphenylphosphonium chloride)—N'-propylthiourea groups covalently attached to the silica surface. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2005;50(6): 961—966. (In Russ.).
20. Борягина И.В., Волчкова Е.В., Буслаева Т.М., Васильева М.В., Эрлих Г.В. Сорбция хлоридных комплексов палладия и платины химически модифицированными кремнеземами. *Цветные металлы*. 2012;(5):59—64.
Boryagina I.V., Volchkova E.V., Buslaeva T.M., Vasileva M.V., Erlich G.V. Sorption of chloride complexes of palladium and platinum by chemically modified silicas. *Tsvetnye metally*. 2012;(5):59—64. (In Russ.).
21. Волчкова Е.В., Борягина И.В., Мищихина Е.А., Буслаева Т.М., Эрлих Г.В., Лисичкин Г.А. Способ извлечения палладия (II) из отработанных катализаторов: Патент 2442833 (РФ). 2010.
22. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5. М.: Мир, 1985. 360 с.
23. Буслаева Т.М., Волчкова Е.В., Борягина И.В. Применение азот- и серосодержащих химически модифицированных кремнеземов для селективной сорбции палладия. *Цветные металлы*. 2024;(1):24—32. https://doi.org/ 10.17580/tsm.2024.01.03
Buslaeva T.M., Volchkova E.V., Boryagina I.V. Application of nitrogen- and sulfur-containing chemically modified silica for the selective sorption of Palladium. *Tsvetnye metally*. 2024;(1):24—32. (In Russ.). https://doi.org/ 10.17580/tsm.2024.01.03
24. Bruening R.L., Tarbet B.J., Krakowiak K.E., Bradshaw J.S., Izatt R.M. Support bonded polyalkylene-polyamine-poly(carboxylic acid) and extraction of metal ions therewith: Application WO9217403. (USA) 1992.
25. Bruening R.L., Tarbet B.J., Bradshaw J.S., Izatt R.M., Krakowiak K.E. Aminoalkylphosphonic acid containing ligands attached to solid supports for removal of metal ions: Patent 5182251 (USA). 1993.
26. Rosenberg E., Pang D.C. System for extracting soluble heavy metals from liquid solitions: Patent 5695882 (USA). 1997.
27. Fischer R.J., Pang D., Beatty S.T., Rosenberg E. Silica—polyamine composite materials for heavy metal ion removal, recovery, and recycling. II. Metal ion separations from mine wastewater and soft metal ion

extraction efficiency. *Separation Science and Technology*. 1999;34(16):3125—3137. https://doi.org/10.1081/ss-100100826

28. Hughes M.A., Wood J., Rosenberg E. Polymer structure and metal ion selectivity in silica polyamine composites modified with sodium chloroacetate and nitriloacetic acid (NTA) anhydride. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008;47(17):6765—6774. https://doi.org/10.1021/ie800359k
29. Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование оксидных материалов органическими кислотами фосфора (V) и их эфирами. *Успехи химии*. 2006;75(6):604—624. https://doi.org/10.1070/RC2006v075n06ABEH002478
    Mingalev P.G., Lisichkin G.V. Chemical modification of oxide materials with organic acids of phosphorus (V) and their esters. *Uspekhi khimii*. 2006;75(6):604—624. (In Russ.). https://doi.org/10.1070/RC2006v075n06ABEH002478
30. Ehrlich G.V., Lisichkin G.V. Sorption in the chemistry of rare earth elements. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017;87(6):1220—1245. https://doi.org/10.1134/S1070363217060196
31. Тихомирова Т.И. Нестеренко П.Н. Особенности реакций комплексообразования на поверхности модифицированных кремнеземных сорбентов: сорбция и комплексообразующая хроматография металлов. *Координационная химия*. 2022;48(10):615—624. https://doi.org/10.31857/S0132344X22100085
    Tihomirova T.I., Nesterenko P.N. Features of complexation reactions on the surface of modified silica sorbents: sorption and complexation chromatography of metals. *Koordinatsionnaya khimiya*. 2022;48(10): 615—624. (In Russ.). https://doi.org/10.31857/S0132344X22100085
32. Бирюков А. А., Шленская В.И., Алимарин И.И. Смешанные галогенидные и роданидные комплексные соединения палладия (II) в водных растворах. *Известия Академии наук СССР. Сер. Химическая, неорганическая и аналитическая химия*. 1966;(1):3—8.
    Biryukov A.A., Shelenskaya V.I., Alimarin I.I. Mixed halide and thiocyanate complex compounds of palladium (II) in aqueous solutions. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Ser. Khimicheskaya, neorganicheskaya i analiticheskaya khimiya*. 1966;(1):3—8. (In Russ.).
33. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий. *Координационная химия*. 1999;25(3):165—176.
    Buslaeva T. M., Simanova S.A. The state of platinum metals in hydrochloric acid and chloride aqueous solutions. Palladium, platinum, rhodium, iridium. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1999;25(3):165—176. (In Russ.).
34. Gmelin L., Griffith W. P. Gmelin handbook of inorganic chemistry. Palladium. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris: Springer-Verlag, 1989. 354 p.
35. Kovalchukova O.V. Features of structure, geometrical, and spectral characteristics of the $(HL)_2[CuX_4]$ and $(HL)_2[Cu_2X_6]$ (X — Cl, Br) complexes. In book: Current trends in *X*-Ray Crystallography. 2011:450. https://doi.org/10.5772/27969
36. Иванов В.М., Горбунова Г.Н., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Шурупова Т.И. Сорбция палладия, иридия и платины химически модифицированными кремнеземами. *Журнал аналитической химии*. 1984;39(11):504—509.
    Ivanov V.M., Gorbunova G.N., Kudryavtsev G.V., Lisichkin G.V., Shurupova T.I. Sorption of palladium, iridium and platinum by chemically modified silicas. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1984;39(11):504—509. (In Russ.).
37. Tikhomirova T.I., Fadeeva V.I., Kudryavtsev G.V., Nesterenko P.N., Ivanov V.M., Savitchev A.T., Smirnovay N.S. Sorption of noble-metal ions on silica with chemically bonded nitrogen-containing ligands. *Talanta*. 1991;38(3):267—274. https://doi.org/10.1016/0039-9140(91)80046-3
38. Onizhuk M., Ivanov V., Kholin Y., Panteleimonov A. Quantum chemical evaluation of dissociation constants. Test calculations. *National University Bulletin. Chemical Series*. 2016;26(49):65—72. https://doi.org/10.26565/2220-637X-2016-26-07
39. Branzoi V., Golgovici F., Brânzoi F. Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;78(1):122—131. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00222-5
40. Abd El Aal Emad El Din, Wanees S., Farouk A., Abd El Haleem S. Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. II. Inorganic additives as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions. *Corrosion Science*. 2013;68:14—24. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.038
41. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия неорганических соединений: Справочник. М.: Химия, 1984. 255 с.
42. Буслаева Т.М., Буслаев А.В., Копылова Е.В. Сорбция хлорокомплексов иридия химически модифицированными кремнеземами. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2000;(3):59—62.
    Buslaeva T.M., Buslaev A.V., Kopylova E.V. Sorption of iridium chlorocomplexes with chemically modified silica. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2000;(3):59—62. (In Russ.).

Информация об авторах

Татьяна Максимовна Буслаева – д.х.н., профессор кафедры химии и технологии редких элементов, МИРЭА – Российский технологический университет.
https://orcid.org/0000-0003-2043-8919
E-mail: buslaevatm@mail.ru

Елена Владимировна Волчкова – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии редких элементов, МИРЭА – Российский технологический университет.
https://orcid.org/0000-0001-5737-6816
E-mail: volchkovaev@bk.ru

Павел Германович Мингалев – к.х.н., вед. науч. сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
https://orcid.org/0000-0002-8050-2216
E-mail: uuk2@mail.ru

Ирина Валентиновна Борягина – зам. начальника испытательной лаборатории, АО «НПК «Суперметалл».
https://orcid.org/0009-0000-5320-8401
E-mail: irinaboryagina@mail.ru

Information about the authors

Tat'yana M. Buslaeva – Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Departments of Chemistry and Technology of Rare Elements, MIREA – Russian Technological University.
https://orcid.org/0000-0003-2043-8919
E-mail: buslaevatm@mail.ru

Elena V. Volchkova – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Departments of Chemistry and Technology of Rare Elements, MIREA – Russian Technological University.
https://orcid.org/0000-0001-5737-6816
E-mail: volchkovaev@bk.ru

Pavel G. Mingalev – Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of the Department of Chemistry of Petroleum and Organic Catalysis, Moscow State University named after M.V. Lomonosov.
https://orcid.org/0000-0002-8050-2216
E-mail: uuk2@mail.ru

Irina V. Boryagina – Deputy Head of the Testing laboratory, JSC R&PC Supermetal.
https://orcid.org/0009-0000-5320-8401
E-mail: irinaboryagina@mail.ru

Вклад авторов

Т.М. Буслаева – определение цели работы, изучение состояния ионов сорбируемых металлов в растворах, написание текста статьи.

Е.В. Волчкова – проведение экспериментов на модельных растворах, участие в обсуждении результатов.

П.Г. Мингалев – осуществление синтеза сорбентов, участие в обсуждении результатов.

И.В. Борягина – проведение экспериментов на технологических растворах, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

T.M. Buslaeva – defined the research objectives, investigated the speciation of sorbed metal ions in solutions, and wrote the manuscript.

E.V. Volchkova – conducted experiments on model solutions and participated in the discussion of the results.

P.G. Mingalev – synthesized the sorbents and participated in the discussion of the results.

I.V. Boryagina – conducted experiments on process solutions and participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 06.09.2024, доработана 22.11.2024, подписана в печать 28.11.2024
The article was submitted 06.09.2024, revised 22.11.2024, accepted for publication 28.11.2024

УДК 669.245:621.74.045
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-55-65

Научная статья
Research article

Моделирование макроструктуры крупногабаритной отливки из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ14Н-ВИ

А.В. Колтыгин[1], **А.А. Никитина**[1], **А.А. Белова**[1], **В.Е. Баженов**[1], **В.Д. Белов**[1], **Е.Ю. Щедрин**[2]

[1] **Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»**
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

[2] **Публичное акционерное общество «ОДК-Кузнецов»**
Россия, 443009, г. Самара, Заводское шоссе, 29

✉ Андрей Вадимович Колтыгин (misistlp@mail.ru)

Аннотация: В работе рассмотрена проблема прогнозирования зеренной структуры в крупногабаритных отливках из никелевого жаропрочного сплава ВЖЛ14Н-ВИ, представляющих собой тела вращения с весьма тонкими литыми стенками. Для этого использовалась система компьютерного моделирования литейных процессов ProCast с модулем для расчета зеренной структуры CAFE. Путем компьютерного моделирования определена скорость охлаждения в различных частях отливки, после чего на реальных образцах, полученных в условиях промышленного производства в ПАО «ОДК-Кузнецов» (г. Самара, Россия), определены размеры зерен и построена их зависимость от скорости охлаждения отливки. Установлено влияние на размер зерна не только скорости охлаждения, но и геометрических особенностей отливки, в частности ее термический модуль (приведенная толщина). Показано, что система ProCast может быть эффективно использована для прогнозирования литейных дефектов в крупногабаритных отливках из жаропрочных никелевых сплавов. При этом путем сравнения температурных зависимостей плотности, теплоемкости и теплопроводности сплава ВЖЛ14Н-ВИ, полученных прямыми измерениями и расчетом с использованием термодинамической базы ProCast, выявлено, что расчетные данные достаточно точны для использования их в компьютерном моделировании литейных процессов. Установлено, что модуль CAFE может быть востребован для прогнозирования зеренной структуры в отливке, однако для его корректного применения необходимо установление параметров моделирования, прежде всего величины переохлаждения при затвердевании и количества зародышей зерен в сплаве. Поскольку эти параметры не поддаются прямому измерению, их определение потребует дополнительных исследований.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, ВЖЛ14Н-ВИ, литье по выплавляемым моделям, размер зерна, моделирование литейных процессов, ProCast, CAFE.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Постановления Правительства № 218 по соглашению о предоставлении субсидии № 075-11-2022-023 от 06.04.2022 г. «Создание технологии изготовления уникальных крупногабаритных отливок из жаропрочных сплавов для газотурбинных двигателей, ориентированной на использование отечественного оборудования и организацию современного ресурсоэффективного, компьютероориентированного литейного производства».

Для цитирования: Колтыгин А.В., Никитина А.А., Белова А.А., Баженов В.Е., Белов В.Д., Щедрин Е.Ю. Моделирование макроструктуры крупногабаритной отливки из жаропрочного никелевого сплава ВЖЛ14Н-ВИ. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2025;31(2):55–65. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-55-65

© 2025 г. А.В. Колтыгин, А.А. Никитина, А.А. Белова, В.Е. Баженов, В.Д. Белов, Е.Ю. Щедрин

Grain structure simulation in a large-scale casting made of VZhL14N-VI nickel-base superalloy

A.V. Koltygin[1], A.A. Nikitina[1], A.A. Belova[1], V.E. Bazhenov[1], V.D. Belov[1], E.Yu. Shchedrin[2]

[1] **National University of Science and Technology "MISIS"**
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

[2] **UEC-Kuznetsov Public Joint Stock Company**
29 Zavodskoe Shosse, Samara 443009, Russia

✉ Andrey V. Koltygin (misistlp@mail.ru)

Abstract: The study addresses the problem of predicting the grain structure in large-scale castings made of the VZhL14N-VI nickel-base superalloy, which are bodies of revolution with very thin walls. To this end, the ProCast casting simulation software was used, including its CAFE module for grain structure prediction. Cooling rates in various areas of the casting were determined by computer simulation. Grain size measurements were then performed on real samples produced under industrial conditions at PJSC UEC Kuznetsov (Samara, Russia), and the correlation between grain size and cooling rate was established. It was found that grain size is affected not only by the cooling rate, but also by the geometric features of the casting, particularly its thermal modulus (according to Chvorinov's rule). The results show that ProCast can be effectively used to predict casting defects in large-scale castings made of nickel-base superalloys. A comparison of the temperature-dependent density, specific heat capacity, and thermal conductivity of the VZhL14N-VI alloy – obtained through both direct measurements and ProCast thermodynamic database calculations – showed that the computed data are sufficiently accurate for use in casting process simulations. The CAFE module was found to be applicable for predicting grain structure in castings; however, accurate simulation requires the specification of key parameters, primarily the degree of undercooling during solidification and the number of grain nuclei in the alloy. Since these parameters cannot be measured directly, further research is required to determine them.

Keywords: nickel-base superalloys, VZhL14N-VI, investment casting, grain size, casting simulation, ProCast, CAFE module, thermal modulus.

Acknowledgments: This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under Government Decree No. 218, in accordance with Subsidy Agreement No. 075-11-2022-023 dated April 6, 2022, titled: "Development of a manufacturing technology for unique large-scale castings made of heat-resistant alloys for gas turbine engines, aimed at the use of domestically produced equipment and the establishment of a modern, resource-efficient, computer-aided casting production".

For citation: Koltygin A.V., Nikitina A.A., Belova A.A., Bazhenov V.E., Belov V.D., Shchedrin E.Yu. Grain structure simulation in a large-scale casting made of VZhL14N-VI nickel-base superalloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2025;31(2):55–65.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-55-65

Введение

Никелевые жаропрочные сплавы широко используются в качестве материалов для получения деталей камер сгорания газотурбинных двигателей (ГТД) [1; 2]. Сплав ВЖЛ14Н-ВИ (ОСТ 1 90126-85) состава, %[1], не более:

Ni	Осн.
C	0,08
Cr	20,0
Mo	5,0
Al	1,5
Ti	2,9
Nb	2,8
Fe	10,0

[1] Здесь и далее в тексте, если не указано иное, содержание элементов приведено в мас. %.

используется для крупногабаритных литых деталей ГТД и отличается значительным содержанием упрочняющей фазы γ′ ($Ni_3(Al,Ti)$) [1—3]. Кроме того, сплав дополнительно упрочняется за счет выделения микрочастиц фаз δ (Ni_3Nb), η (Ni_3Ti), σ (CrFeMoNi, CrMoNi, $(Cr,Mo)_3Ni$) и карбидов MC, $M_{23}C_6$, M_6C (M — в основном Cr, но также и Ti, Nb, Mo) [4—8]. Высокие эксплуатационные свойства отливок из сплава ВЖЛ14Н-ВИ зависят от литой структуры и ее изменения после термической обработки [1; 4; 9] и определяются сочетанием размера зерна, количеством, а также величиной и расположением формируемых карбидных и упрочняющих фаз.

На размер зерна в отливке влияет скорость охлаждения, достигаемая в интервале кристаллизации сплава. С ее увеличением возрастает градиент

температур в жидкости перед фронтом кристаллизующегося сплава, что ведет к появлению большего количества кристаллов в двухфазной области затвердевающей отливки и, как следствие, к измельчению зерен из-за их конкурентного роста [10—12].

Для моделирования зеренной структуры в отливках с помощью системы компьютерного моделирования литейных процессов ProCast (ESI Group) обычно используется специализированный модуль CAFE для расчета зеренной структуры отливки [13]. Он позволяет проводить моделирование размеров, формы зерна и направления роста для отливок с равноосной, столбчатой и монокристаллической структурами [14]. Расчет с помощью модуля CAFE хорошо показал себя для небольших отливок из никелевых жаропрочных сплавов, в том числе лопаток газотурбинных двигателей [15; 16]. Однако для крупногабаритных отливок он затруднен из-за очень большого количества элементов в расчетной сетке.

В настоящей работе изучалось влияние условий формирования корпусной отливки в оболочковой керамической форме на макроструктуру отливки из сплава ВЖЛ14Н-ВИ с использованием методов компьютерного моделирования, в том числе была предпринята попытка использования модуля CAFE для прогнозирования размера литого зерна в крупногабаритных отливках. Полученные данные сравнивались с результатами оценки размера зерна на образцах, вырезанных из отливки, с целью определения влияния скорости охлаждения на величину зерна в крупногабаритных отливках, имеющих существенную разнотолщинность стенок.

Материалы и методики исследования

Тестовая отливка была получена в огнеупорных оболочковых формах по технологии литья по выплавляемым моделям. В качестве наполнителя суспензии и обсыпки использовали плавленый кварц различной фракции производства АО «ДИНУР» (г. Первоуральск, Россия). Для приготовления огнеупорной суспензии были выбраны связующие Ultracast One+ и Ultracast Prime (ООО «Технопарк» г. Москва, Россия). В качестве шихты использовали готовый сплав ВЖЛ14Н-ВИ производства Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ВИАМ, г. Москва, Россия). Плавку и разливку сплава осуществляли в вакуумной индукционной плавильно-разливочной установке ВИАМ-24 (Россия) по технологии ПАО «ОДК-Кузнецов» (г. Самара, Россия).

Для выявления макроструктуры из отливки (рис. 1) после термической обработки вырезали темплет в плоскости, проходящей через ее ось вращения. Поверхность разреза темплета подвергали шлифовке и полировке с использованием абразивных материалов до получения зеркальной поверхности металлографического шлифа. Последний подвергали травлению в реактиве Марбле (20 г Cu_2SO_4, 100 мл соляной кислоты, 100 мл этилового спирта) [17]. Изображение макроструктуры получали с использованием цифрового фотоаппарата Canon EOS 6D и макрообъектива Волна-9 с удлинительными макрокольцами.

Моделирование литейных процессов проводили с использованием программного обеспечения ProCast (ESI Group), которое дает хорошие результаты при моделировании процесса литья в керамические оболочковые формы [18—20]. CAD-модель включала в себя модели отливки, керамической формы, утеплителя, опоки и внутреннего пространства печи. Расчет выполняли с учетом предварительного охлаждения формы перед заливкой в течение 20 мин (температура заливки — 1490 °C), а также с учетом теплопередачи излучением. Более детально описание процесса моделирования представлено в работе [13]. Теплофизические свойства огнеупорных материалов, использованные в моделировании, достаточно хорошо совпадают с данными, полученными другими исследователями [21; 22] Для моделирования зеренной структуры отливки использовали модуль CAFE программы ProCast. При этом исходные параметры расчета CAFE были заимствованы из работы [23].

Для уточнения теплофизических свойств сплава ВЖЛ14Н-ВИ определяли плотность (ρ), тепло-

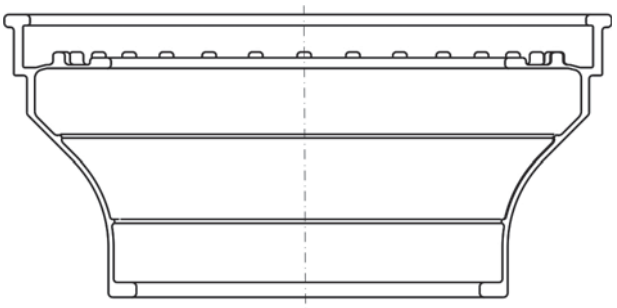


Рис. 1. Эскиз тестовой отливки в разрезе
Максимальный габаритный размер 690 мм

Fig. 1. Schematic cross-section of the test casting
Maximum overall dimension: 690 mm

емкость (C_p), теплопроводность (λ) и температуропроводность ($\lambda = a\rho C_p$), а также зависимости этих параметров от температуры.

Плотность при $t = 25$ °C измеряли методом гидростатического взвешивания. Зависимость $\rho(t)$ рассчитывали с использованием коэффициента теплового расширения, полученного с помощью дилатометра DIL 402C (NETZSCH, Германия). Температуропроводность оценивали методом лазерной вспышки с помощью LFA 447 (NETZSCH). Теплоемкость определяли с помощью калориметра DSC 204F1 Phoenix (NETZSCH).

Результаты и их обсуждение

Отливка «корпус», полученная в условиях ПАО «ОДК-Кузнецов», представляет собой тело вращения и имеет максимальный диаметр около 685 мм и преобладающую толщину стенки 6 мм. На рис. 2 представлена макроструктура стенки отливки в плоскости сечения, проходящей через ось вращения отливки.

Видно, что размер зерен в структуре отливки достаточно сильно отличается для разных ее частей. При затвердевании массивных областей отливки, прилегающих к форме, образуется мелкозернистая структура, которая быстро переходит в крупнозернистую. Для тонких стенок отливки такое не наблюдается, и структура там достаточно однородная и мелкозернистая. Известно, что такая структура в поликристаллической отливке, в том числе из никелевого жаропрочного сплава, является наиболее предпочтительной, так как обеспечивает наилучшие механические свойства литой детали в соответствии с эффектом Холла—Петча [10].

Таким образом, скорость охлаждения металла в местах, где зерна сплава имеют минимальные размеры, была максимальна, и наоборот, области с наибольшим размером зерен затвердевали с наименьшей скоростью охлаждения. На практике прямое измерение этого показателя в затвердевающей отливке затруднительно, поэтому для определения скорости охлаждения металла в процессе кристаллизации сплава ВЖЛ14Н-ВИ в разных частях отливки было проведено моделирование процессов заливки и затвердевания сплава.

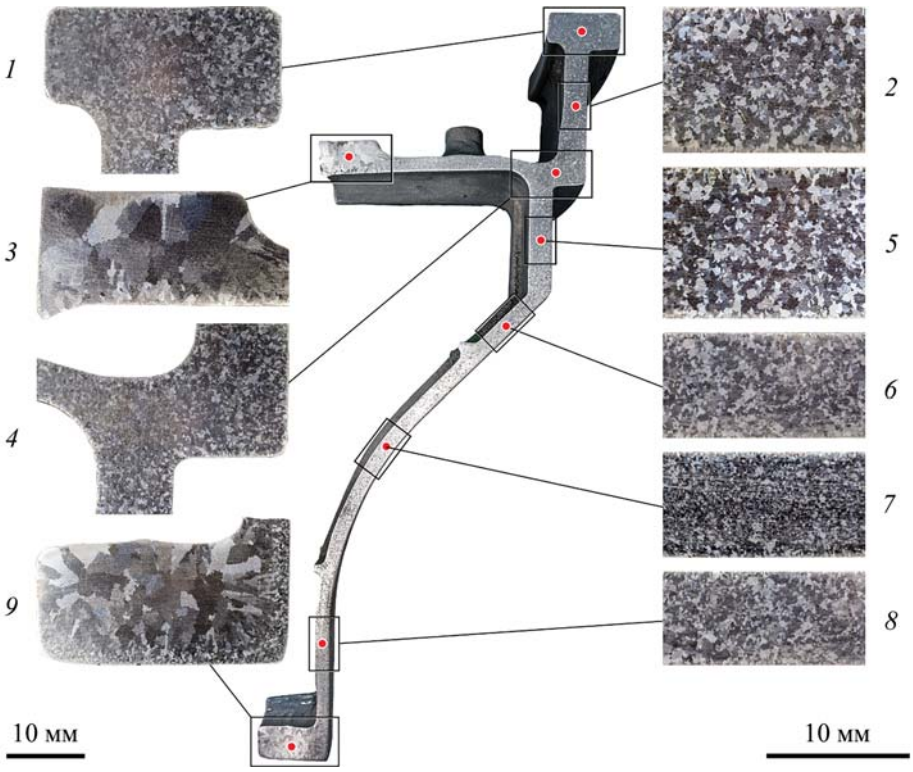


Рис. 2. Макроструктура стенки тестовой отливки (травлено)
1–9 – области определения размеров зерен

Fig. 2. Grain structure of the test casting wall (etched)
1–9 – grain size measurement areas

Поскольку прямые измерения теплофизических параметров сплава ВЖЛ14Н-ВИ проводились в достаточно небольшом температурном промежутке — до 300 °С (обусловлено ограничениями измерительного оборудования), были рассчитаны температурные зависимости его теплофизических свойств с использованием термодинамической базы ProCast. Валидация расчетных данных проводилась путем сравнения полученных зависимостей с измеренными результатами. На рис. 3 показаны расчетные и измеренные температурные зависимости плотности, теплоемкости и теплопроводности для сплава ВЖЛ14Н-ВИ. Видно, что они достаточно близки. Для дальнейшего моделирования использовались расчетные данные.

На скорость охлаждения отливки в керамической оболочковой форме влияет большое количество внешних условий, которые были учтены при проведении моделирования [13]. На рис. 4 приведена зависимость размеров зерен от скорости охлаждения в интервале кристаллизации, определенной по результатам моделирования в местах, где проводилось измерение. На рис. 2 показано расположение точек, в которых определялась скорость охлаждения в стенке отливки.

При одинаковых толщинах стенок с увеличением скорости охлаждения размер зерна уменьшается. Относительно толстые стенки (т. *2* и *5* на рис. 2) не укладываются в зависимость, размер зерна в них почти одинаков, несмотря на разницу в скорости охлаждения. На рис. 5 представлены результаты расчета термического модуля (приведенной толщины) отливки [12] и распределение температуры по сечению отливки в момент заполнения металлом. Видно, что те области, в центре которых находятся точки *2* и *5*, в момент заполнения их металлом имеют более низкую, чем соседние, температуру, близкую к температуре ликвидус. Кроме того, приведенная толщина этих зон отливки больше, чем у остальных на представленном сечении.

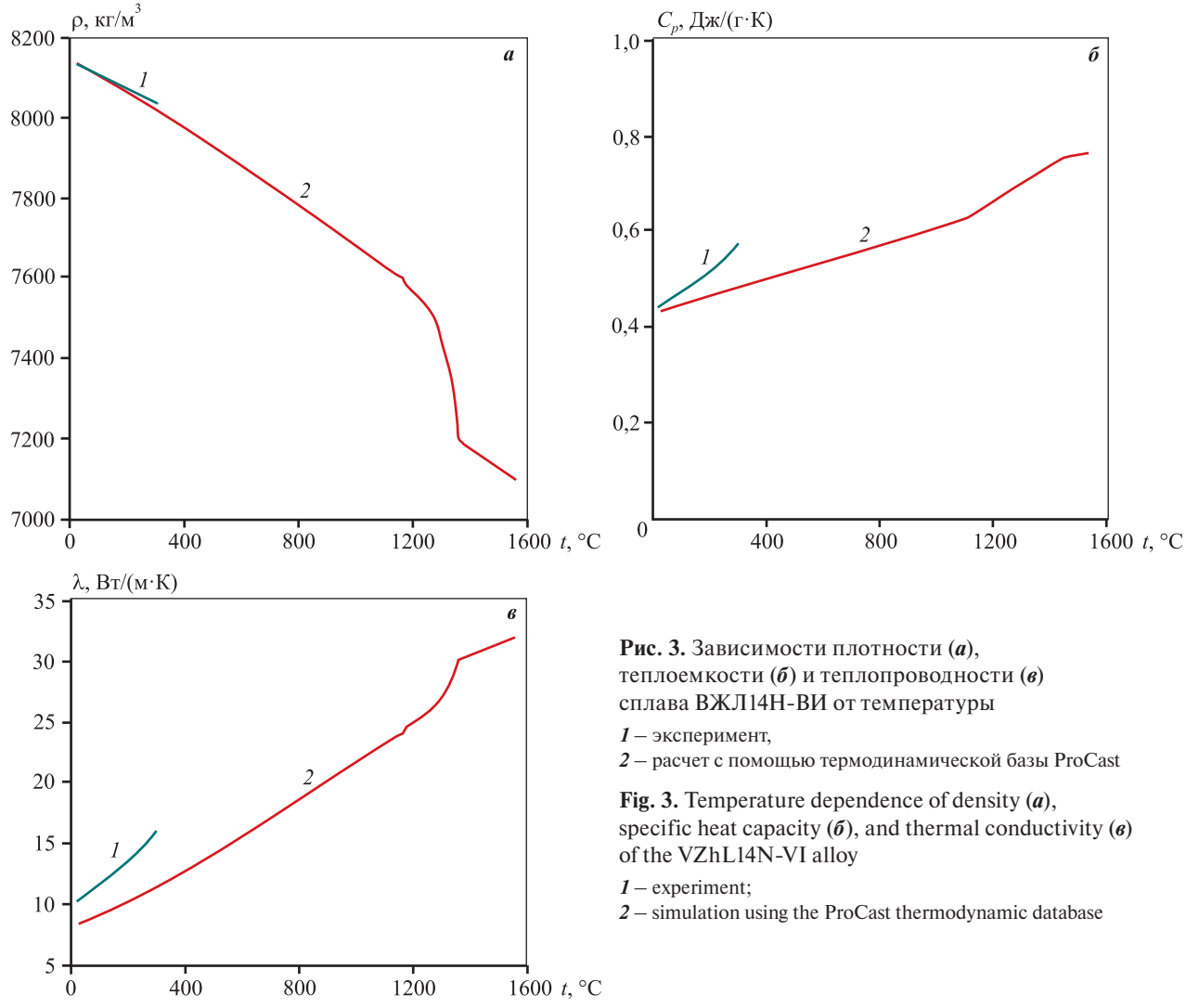


Рис. 3. Зависимости плотности (***а***), теплоемкости (***б***) и теплопроводности (***в***) сплава ВЖЛ14Н-ВИ от температуры

1 – эксперимент,
2 – расчет с помощью термодинамической базы ProCast

Fig. 3. Temperature dependence of density (***a***), specific heat capacity (***б***), and thermal conductivity (***в***) of the VZhL14N-VI alloy

1 – experiment;
2 – simulation using the ProCast thermodynamic database

Таким образом, можно заключить, что зависимость размера зерна в отливке сложной формы от толщины стенки не всегда четко просматривается, когда сравниваются участки, имеющие разную толщину стенки. В то же время можно проследить зависимость величины зерна от приведенной толщины в отливке в частях, где стенка имеет похожую толщину. Например, для зон *1*, *9* и *3* (см. рис. 2) размер зерна последовательно увеличивается (см. рис. 4), при этом возрастает и приведенная толщина стенки отливки (см. рис. 5), что логично, поскольку это — отношение объема части отливки, для которой она вычисляется, к площади поверхности охлаждения этой части. Чем больше эта величина, тем медленнее теплоотвод и равномернее распределение температуры в затвердевающей отливке. Таким образом, размер зерна должен зависеть не столько от скорости охлаждения, сколько от величины переохлаждения, достигаемой в затвердевающей отливке перед фронтом затвердевания [24; 25]. На этом основано вычисление размера зерна в программе ProCast [20; 23].

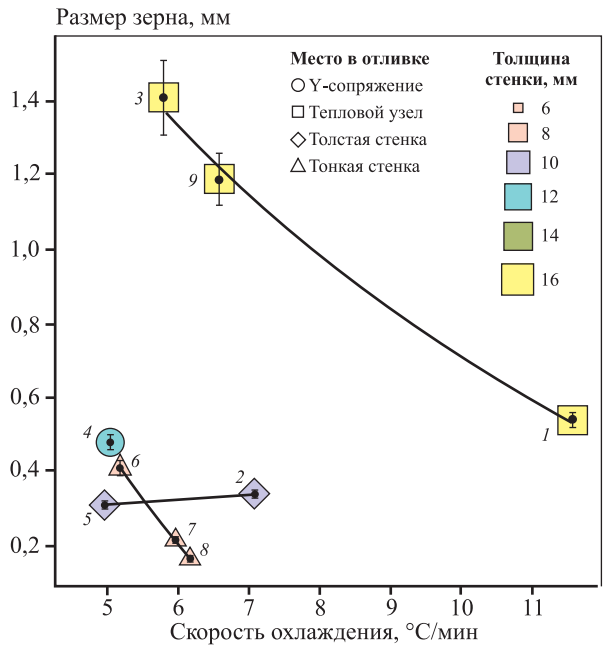


Рис. 4. Зависимость размера зерна в отливке «корпус» от скорости охлаждения в интервале кристаллизации
Цифры *1–9* соответствуют точкам, обозначенным на рис. 2

Fig. 4. Grain size vs. cooling rate in the solidification interval for the casing-shaped test component
Points *1–9* correspond to the locations shown in Fig. 2

На рис. 6 представлены результаты моделирования доли твердой фазы в отливке в начале затвердевания и непосредственно перед его окончанием. Видно, что в Y-образном сопряжении стенок образуется изолированный тепловой узел (поз. *4*), что приводит к образованию в этом месте усадочной пористости, обнаруживаемой на шлифе. Наличие усадочных дефектов не влияет на размер зерен в местах их расположения (см. рис. 3). Необходимо отметить, что вскрытая зона пористости не определялась на производстве методами неразрушающего контроля отливок и была обнаружена только

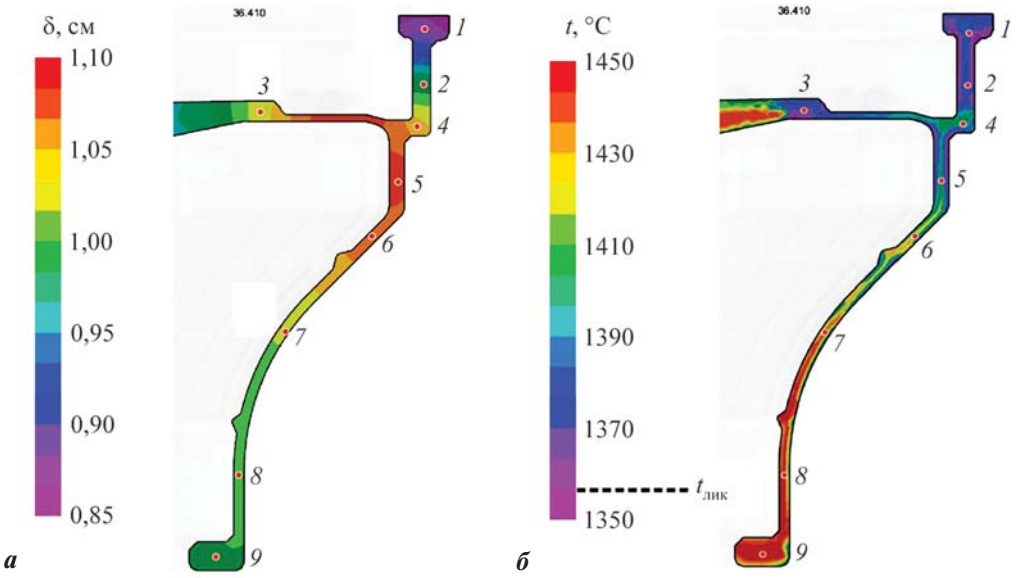


Рис. 5. Термический модуль отливки (δ) – приведенная толщина стенки (***а***) и температура в момент заполнения формы (***б***)

Fig. 5. Thermal modulus (δ) — equivalent wall thickness (***а***), and temperature at the moment of mold filling (***б***)

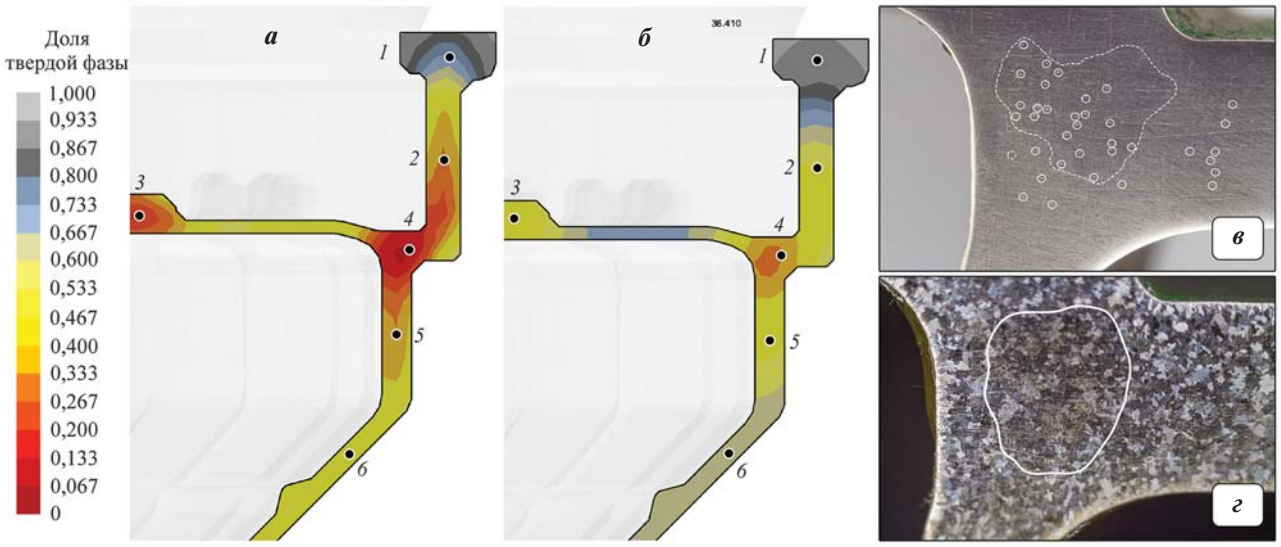


Рис. 6. Результаты моделирования: доля твердой фазы спустя 95 с (***а***) и 157 с (***б***) с начала заливки и структура в зоне *4* на полированном (пунктиром выделена область пористости, отдельными окружностями – визуально заметные поры) (***в***) и травленом (***г***) образцах

Fig. 6. Simulation results: solid phase fraction after 95 s (***а***) and 157 s (***б***) from the start of pouring; structure in area *4* on a polished sample (***в***) (dashed outline indicates the porous region; individual pores are marked with circles) and on an etched sample (***г***)

после анализа результатов моделирования. Это показывает большой потенциал использования методов компьютерного моделирования литейных процессов для улучшения качества отливок.

Результаты моделирования зеренной структуры в отливке с помощью модуля CAFE показаны на рис. 7, а его параметры — в таблице. Первоначальное моделирование (рис. 7, *а*) проводилось с использованием показателей, предложенных для жаропрочного никелевого сплава IN713C [23]. Очевидно, что исходные параметры моделирования для сплава ВЖЛ14Н-ВИ, имеющего другой состав и отливаемого в условиях, отличных от рассмотренных в работе [23], могут значительно отличаться, и результат моделирования может не коррелировать с наблюдаемой на практике картиной. Тем не менее из-за отсутствия достоверных сведений для сплава ВЖЛ14Н-ВИ были использованы данные, относящиеся к сплаву IN713C [23].

Как видно из рис. 7, *а*, размеры зерен, полученные в результате первого моделирования, гораздо крупнее, чем в реальной отливке. Тем не менее основные тенденции соответствуют реальной картине, наблюдаемой в отливке. Основными параметрами, влияющими на моделируемый размер зерна в отливке, являются средняя величина переохлаждения ($\Delta t_{ср}$), отклонение от нее ($\Delta t_{откл}$) и количество (максимальное число) зародышей зерен в расплаве (n_{max}), задаваемые раздельно для объема отливки и ее поверхности, контактирующей с формой [16].

Поскольку после первого моделирования зерна оказались крупнее наблюдаемых в отливке, но при этом характер изменения размера зерен в разных частях модели примерно соответствовал наблюдаемому в реальной отливке, в следующих итерациях исходные данные по переохлаждению не меняли, а количество зародышей зерен увеличили. Вероятнее всего, на практике будет затруднительно определить, сколько зародышей зерен на самом деле находится в сплаве, используемом в производственных условиях при формировании структуры отливки. Поэтому их количество, учитываемое при моделировании зеренной структуры отливки, необходимо подбирать, основываясь на сравнении результатов моделирования с данными, получаемыми для реальных сплавов. Для этого необходимо отдельное, достаточно ресурсоемкое исследование.

Результаты повторного моделирования приведены на рис. 7, *б—г*. Видно, что с увеличением количества зародышей в сплаве зерно в отливке измельчается.

Таким образом, можно подобрать комбинацию исходных параметров, позволяющих получить результаты, коррелирующие с данными для реальных отливок. В дальнейшем можно будет использовать эти значения в моделировании для

Основные параметры моделирования зеренной структуры отливки с использованием модуля CAFE, применявшиеся в работе

Key parameters in grain structure simulation with the CAFE module

Вариант моделирования	$\Delta t_{ср}$, K		$\Delta t_{откл}$, K		n_{max}, м$^{-3}$, м$^{-2}$	
	Объем	Поверхность	Объем	Поверхность	Объем	Поверхность
1 [23]	6,5	5,5	0,7	0,2	$5\cdot10^7$	$1\cdot10^4$
2					$1\cdot10^7$	$5\cdot10^4$
3					$5\cdot10^7$	$1\cdot10^5$
4					$1\cdot10^8$	$5\cdot10^5$

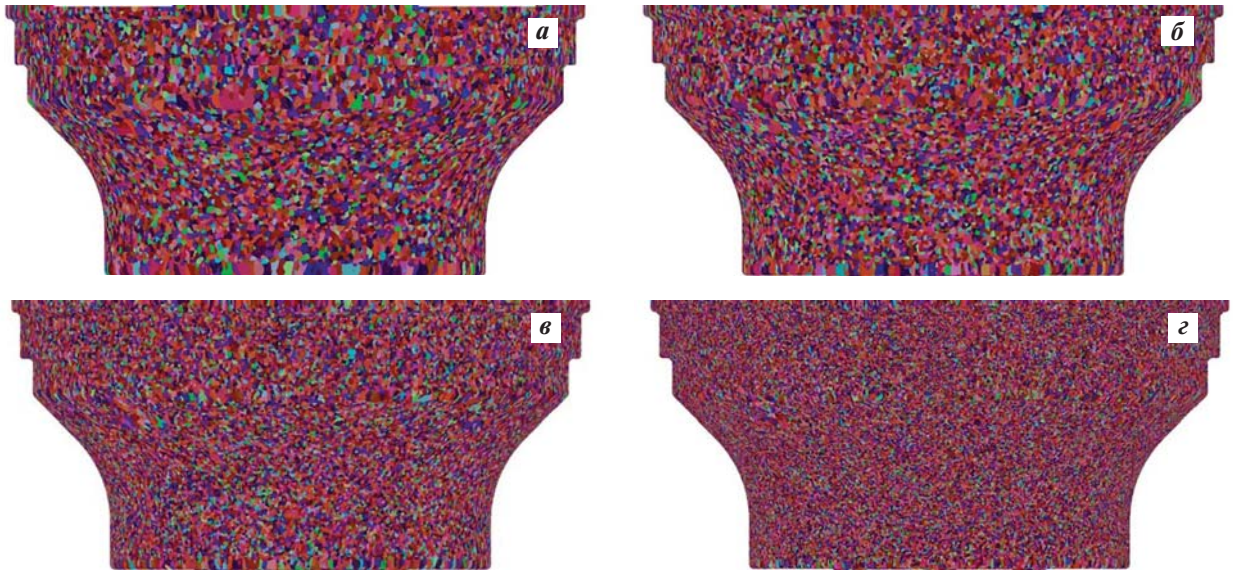


Рис. 7. Результаты моделирования зеренной структуры отливки с использованием модуля CAFE
Варианты моделирования *1* (***а***), *2* (***б***), *3* (***в***) и *4* (***г***) (см. таблицу)

Fig. 7. Results of grain structure simulation using the CAFE module
Simulation cases: *1* (***а***), *2* (***б***), *3* (***в***), and *4* (***г***) (see table)

прогнозирования зерна в отливках. Однако подбор таких параметров требует дополнительных исследований на ряде отливок с последующем моделированием. Также следует отметить, что моделирование зеренной структуры в крупногабаритных отливках — очень ресурсоемкий и длительный процесс, для успешной реализации которого необходимо использование весьма мощных компьютерных систем.

Выводы

1. Размер зерна в крупногабаритных отливках из жаропрочных никелевых сплавов зависит от тепловых условий затвердевания отливки, прежде всего от скорости охлаждения, приведенной толщины и градиента температур, достигаемых в отливке в период затвердевания.

2. С помощью компьютерного моделирования с использованием программы ProCast можно определить скорость охлаждения в различных частях отливки и выявить ее влияние на размер зерна в стенках отливки, имеющих близкую толщину. При больших различиях в толщине стенок величина зерна зависит от большего количества факторов и не всегда коррелирует со скоростью охлаждения.

3. Для моделирования размера зерна в стенках крупногабаритных отливок из жаропрочных никелевых сплавов можно использовать модуль CAFE, однако необходимы предварительные исследования с целью определения параметров моделирования, прежде всего количества зародышей зерен.

4. С помощью компьютерного моделирования процесса получения крупногабаритных отливок из жаропрочных никелевых сплавов с использованием программного пакета ProCast можно достаточно точно прогнозировать литейные дефекты усадочного происхождения в отливке.

Список литературы/References

1. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). М.: Наука и технологии, 2013. 264 с.
2. Hassan B., Corney J. Grain boundary precipitation in Inconel 718 and ATI 718Plus. *Materials Science and Technology*. 2017;33(16):1879—1889. https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1333222
3. Cemal M., Cevik S., Uzunonat Y., Diltemiz F. ALLVAC 718 Plus™ superalloy for aircraft engine applications. In: *Recent Advances in Aircraft Technology*. Agarwal R. (Ed.). 2012. P. 75—96. https://doi.org/10.5772/38433
4. Kirchmayer A., Pröbstle M., Huenert D., Neumeier S., Göken M. Influence of grain size and volume fraction of η/δ precipitates on the dwell fatigue crack propagation rate and creep resistance of the nickel-base superalloy ATI 718Plus. *Metallurgical and Materials Transactions: A*. 2023;54:2219—2226. https://doi.org/10.1007/s11661-023-07001-3
5. Donachie M.J., Donachie S.J. Superalloys: A technical guide. 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2002. 408 p.
6. Chen Y.T., Yeh A.C., Li M.Y., Kuo, S.M. Effects of processing routes on room temperature tensile strength and elongation for Inconel 718. *Materials & Design*. 2017;119:235—243. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.069
7. Geddes B., Leon H., Huang X. Superalloys: alloying and performance. Ohio, Materials Park: ASM International, 2010. 176 p.
8. Reed R.C. The superalloys: Fundamentals and applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 392 p.
9. Гадалов В.Н., Ворначева И.В., Паньков Д.Н., Бугорский И.А., Загидуллин Р.Р., Сабитов Л.С., Иванов А.А. Изучение влияния структуры жаропрочных никельхромовых сплавов на их механические свойства. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2022;10:463—471. https://doi.org/10.24412/2071-6168-2022-10-463-471
Gadalov V.N., Vornacheva I.V., Pankov D.N., Bugorsky I.A., Zagidullin R.R., Sabitov L.S., Ivanov A.A. Study of the influence of the structure of nickelchromium superalloys on their mechanical properties. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*. 2022;10:463—471. (In. Russ.). https://doi.org/10.24412/2071-6168-2022-10-463-471
10. Lv J. Effect of grain size on mechanical property and corrosion resistance of the Ni-based alloy 690. *Journal of Materials Science & Technology*. 2018;34:1685—1691. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.12.017
11. Cantor B., O'Reilly K. Solidification and casting. 1st ed. CRC Press. 2002. 428 p. https://doi.org/10.1201/9781420033502
12. Пикунов М.В. Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затвердевание отливок. М.: МИСИС, 2005. 416 с.
13. Никитина А.А., Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Белов В.Д. Влияние температуры оболочковой керамической формы перед заливкой и температуры заливки на дефекты в отливке «корпус внутренний камеры сгорания» из никелевого жаропрочного сплава ВЖЛ14Н-ВИ. *Цветные металлы*. 2024;1:79—85. https://doi.org/10.17580/tsm.2024.01.10
Nikitina A.A., Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Belov V.D. Effect of the temperature of the shell ceramic mold before pouring and the pouring temperature on defects in the casting "inner body of the combustion chamber" from nickel heat-resistant alloy VZhL14N-VI. *Tsvetnyye metally*. 2024;1:79—85. (In. Russ.). https://doi.org/10.17580/tsm.2024.01.10
14. Gandin Ch.A., Rappaz M.A. 3D Cellular automaton algorithm for the prediction of dendritic grain growth. *Acta Materialia*. 1997;45(5):2187—2195. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00303-5
15. Rappaz M., Gandin Ch.A. Probabilistic modelling of microstructure formation in solidification processes. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1993;41(2):3450—3460. https://doi.org/10.1016/0956-7151(93)90065-Z
16. Kavoosi V., Abbasi S.M., Mirsaed S.M. Ghazi, Mostafaei M. Influence of cooling rate on the solidification behavior and microstructure of IN738LC superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;680:291—300. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.099
17. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: Справ. изд.: Пер. с нем. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия. 1988. 400 с.
18. Баженов В.Е., Колтыгин А.В., Фадеев А.В. Использование программы ProCast для моделирования процесса получения отливок из сплава TNM-B1 на основе алюминида титана литьем в керамические формы. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2013;(6):9—13. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2013-6-9-13
Bazhenov V.E., Koltygin A.V., Fadeev A.V. The use of the ProCast software to simulate the process of investment

casting of alloy based on titanium aluminide TNM-B1 into ceramic molds. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 2014;55(1):15—19. https://doi.org/10.3103/S1067821214010039
19. Yu J., Wang D., Li D., Tang D., Zhu G., Dong A., Shu D., Peng Y. Process parameter effects on solidification behavior of the superalloy during investment casting. *Materials and Manufacturing Processes.* 2019;34(15):1726—1736. https://doi.org/10.1080/10426914.2019.1666989
20. Guo J., Beckermann C., Carlson K., Hirvo D., Bell K., Moreland T., Gu J., Clews J., Scott S., Couturier G., Backman D. Microporosity prediction and validation for Ni-based superalloy castings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2015;84:012003. https://doi.org/10.1088/1757-899X/84/1/012003
21. Xu M., Lekakh S.N., Richards V.L. Thermal property database for investment casting shells. International *Journal of Metalcasting.* 2016;10(3):329—337. https://doi.org/10.1007/s40962-016-0052-4
22. Torroba A.J., Koeser O., Calba L., Maestro L., Carreño-Morelli E., Rahimian M., Milenkovic S., Sabirov I., LLorca J. Investment casting of nozzle guide vanes from nickel-based superalloys: Part I. Thermal calibration and porosity prediction. *Integrating Materials and Manufacturing Innovation.* 2014;3(1):344—368. https://doi.org/10.1186/s40192-014-0025-5
23. Szeliga D., Kubiak K., Burbelko A.A., Cygan R., Ziaja W. Modelling of grain microstructure of IN-713C castings. *Solid State Phenomena.* 2013;197:83—88. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.197.83
24. Kermanpur A., Rappaz M., Varahram N., Davami P. Thermal and grain-structure simulation in a land-based turbine blade directionally solidified with the liquid metal cooling process. *Metallurgical and Materials Transactions B.* 2000;31(6):1293—1304. https://doi.org/10.1007/s11663-000-0017-z
25. Dantzig J.A., Rappaz M. Solidification: Revised & Expanded. EPFL press, 2016. 700 p.

Информация об авторах

Андрей Вадимович Колтыгин – к.т.н., доцент кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ), Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).
https://orcid.org/0000-0002-8376-0480
E-mail: misistlp@mail.ru

Анна Андреевна Никитина – учебный мастер 1-й категории кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0002-5399-0330
E-mail: nikitina.misis@gmail.com

Анастасия Андреевна Белова – учебный мастер кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0002-6679-7126
E-mail: belova@ic-ltm.ru

Вячеслав Евгеньевич Баженов – к.т.н., доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0003-3214-1935
E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com

Владимир Дмитриевич Белов – д.т.н., профессор, зав. кафедрой ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0003-3607-8144
E-mail: vdbelov@mail.ru

Евгений Юрьевич Щедрин – главный металлург ПАО ОДК «Кузнецов».
E-mail: ogmet@uec-kuznetsov.ru

Information about the authors

Andrey V. Koltygin – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of Foundry Technologies and Material Art Working (FT&MAW), National University of Science and Technology "MISIS" (NUST MISIS).
https://orcid.org/0000-0002-8376-0480
E-mail: misistlp@mail.ru

Anna A. Nikitina – Laboratory Assistant, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0002-5399-0330
E-mail: nikitina.misis@gmail.com

Anastasia A. Belova – Postgraduate Student, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0002-6679-7126
E-mail: belova@ic-ltm.ru

Viacheslav E. Bazhenov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Prof., Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0003-3214-1935
E-mail: V.E.Bagenov@gmail.com

Vladimir D. Belov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0003-3607-8144
E-mail: vdbelov@mail.ru

Eugene Yu. Shchedrin – Chief Metallurgist, Public Joint Stock Company "UEC-Kuznetsov".
E-mail: ogmet@uec-kuznetsov.ru.

Вклад авторов

А.В. Колтыгин – формирование основной концепции, обработка результатов исследований, написание текста статьи.

А.А. Никитина – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

А.А. Белова – проведение экспериментов, обработка результатов исследований.

В.Е. Баженов – научное руководство, обработка результатов исследований, редактирование текста статьи.

В.Д. Белов – общее руководство, редактирование текста статьи.

Е.Ю. Щедрин – формулировка цели и задачи исследования, обеспечение ресурсами.

Contribution of the authors

A.V. Koltygin – development of the main concept, data analysis, manuscript writing.

A.A. Nikitina – experimental work, data analysis.

A.A. Belova – experimental work, data analysis.

V.E. Bazhenov – scientific supervision, data analysis, manuscript editing.

V.D. Belov – overall supervision, manuscript editing.

E.Yu. Shchedrin – formulation of research objectives and tasks, provision of resources.

Статья поступила в редакцию 10.09.2024, доработана 17.12.2024, подписана в печать 19.12.2024

The article was submitted 10.09.2024, revised 17.12.2024, accepted for publication 19.12.2024

ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО / FOUNDRY

УДК 669.35′6
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-66-75

Научная статья
Research article

Исследование влияния режимов получения слитков методом непрерывно-пошагового литья вверх на структуру и свойства антифрикционной бронзы БрО10С2Н3

Л.Д. Митева, А.Ю. Титов, И.И. Баранов, Т.А. Базлова, А.А. Никитина, В.Д. Белов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ Людмила Димитровна Митева (miteva.ld@misis.ru)

Аннотация: Антифрикционные оловянные бронзы используются в авиастроении для изготовления деталей, работающих в узлах трения при повышенных температурах. Это обусловлено хорошим сочетанием антифрикционных, механических и коррозионных свойств сплава. В частности, в таких изделиях широко используется оловянная бронза БрО10С2Н3. Из нее изготавливают узлы систем торможения и детали плунжерных насосов. В настоящее время детали из этой бронзы производят механической обработкой слитка, полученного наполнительным литьем с направленной кристаллизацией. Однако такой способ имеет низкий коэффициент использования материала, который составляет 5–15 %. Наиболее перспективным методом получения слитков из бронзы БрО10С2Н3 является непрерывно-пошаговое литье вверх, которое позволяет максимально приблизить размеры слитка к размеру детали, что значительно сокращает трудоемкость механической обработки и повышает коэффициент использования металла до 95 %. В настоящей работе приведены результаты отработки режимов литья слитков диаметром 15 мм из оловянной бронзы БрО10С2Н3 по этой технологии. Также исследованы их структура и свойства. Показано, что с увеличением скорости литья с 90 до 360 мм/мин в слитках возрастает объемная доля интерметаллидной фазы γ-Cu_3Sn, а количество твердого раствора на основе олова практически не изменяется. При этом распределение фаз в бронзе становится более дисперсным. Макроструктура бронзы состоит из столбчатых и равноосных кристаллов. С увеличением скорости литья столбчатые кристаллы меняют свой наклон относительно направления теплоотвода, твердость возрастает с 127 ± 2,73 до 136 ± 4,25 HB, а предел прочности и относительное удлинение незначительно повышаются при скорости литья до 250 мм/мин, а затем снижаются при 360 мм/мин, что связано с приближением макроструктуры к транскристаллитной форме. В работе также проанализированы дефекты (ужимины и ликваты) в слитках, полученных при скорости литья 150 мм/мин, и причины их возникновения. В заключение сформулированы рекомендации по режимам литья слитков диаметром 15 мм при непрерывно-пошаговом литье вверх.

Ключевые слова: непрерывно-пошаговое литье вверх, антифрикционная бронза, БрО10С2Н3, механические свойства, дефекты в слитках.

Для цитирования: Митева Л.Д., Титов А.Ю., Баранов И.И., Базлова Т.А., Никитина А.А., Белов В.Д. Исследование влияния режимов получения слитков методом непрерывно-пошагового литья вверх на структуру и свойства антифрикционной бронзы БрО10С2Н3. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(2):66–75. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-66-75

Structure and properties of C92900 antifriction bronze produced by upward continuous casting

L.D. Miteva, A.Yu. Titov, I.I. Baranov, T.A. Bazlova, A.A. Nikitina, V.D. Belov

National University of Science and Technology “MISIS”
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ Ludmila D. Miteva (miteva.ld@misis.ru)

Abstract: Antifriction tin bronzes are used in the aerospace industry to manufacture components that operate in friction assemblies at elevated temperatures. This is due to the alloy’s favorable combination of antifriction, mechanical, and corrosion properties. In particular,

© 2025 г. Л.Д. Митева, А.Ю. Титов, И.И. Баранов, Т.А. Базлова, А.А. Никитина, В.Д. Белов

tin bronze C92900 (alloy Cu–10Sn–3Ni–2Pb (wt. %)) is widely used in such applications. It is employed in the production of braking system components and plunger pump parts. Currently, these parts are manufactured by machining ingots produced through casting with directional solidification. However, this method has a low material utilization rate, typically between 5 % and 15 %. The most promising method for producing C92900 ingots is upward continuous casting technology, which allows the ingot dimensions to closely match those of the finished part. This significantly reduces machining effort and increases metal utilization to 95 %. This study presents the results of process development for the upward continuous casting technology of 15 mm diameter C92900 ingots. The structure and properties of the castings were also investigated. It was shown that as the casting speed increased from 90 to 360 mm/min, the volume fraction of the γ-Cu_3Sn intermetallic phase increased, while the amount of tin-based solid solution remained nearly unchanged. At the same time, the phase distribution became more refined. The macrostructure consisted of columnar and equiaxed grains. As the casting speed increased, the columnar grains became more tilted relative to the direction of heat removal. The hardness increased from 127 ± 2.73 to 136 ± 4.25 HB, and the tensile strength and elongation slightly increased up to 250 mm/min, then decreased at 360 mm/min, which was associated with the macrostructure approaching a transcrystalline form. The study also examined shrinkage cavities and segregation defects in ingots cast at 150 mm/min and analyzed their causes. Finally, the paper provides recommendations for optimal casting parameters for 15 mm diameter ingots produced by upward continuous casting technology.

Keywords: upward continuous casting technology, antifriction bronze, C92900, mechanical properties, ingot defects.

For citation: Miteva L.D., Titov A.Yu., Baranov I.I., Bazlova T.A., Nikitina A.A., Belov V.D. Structure and properties of C92900 antifriction bronze produced by upward continuous casting. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2025;31(2):66–75.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-66-75

Введение

Оловянная бронза БрО10С2Н3 широко распространена в авиастроении благодаря хорошему сочетанию прочности, коррозионной стойкости и антифрикционных свойств [1; 2]. Чаще всего ее используют для изготовления деталей, работающих в узлах трения при повышенных температурах [3; 4], которые, как правило, изготавливают путем механической обработки слитков, полученных наполнительным литьем с направленной кристаллизацией сплава. Однако такой способ литья имеет низкий коэффициент использования материала и требует применения массивной прибыльной части [5]. Это связано со склонностью бронзы к образованию усадочной пористости из-за значительного интервала кристаллизации сплава, который составляет от 70 до 200 °С [6]. Для снижения пористости применяют специальные водоохлаждаемые изложницы, которые обеспечивают высокую скорость охлаждения и создают условия для направленной кристаллизации сплава [5].

Наиболее перспективным и экономичным способом получения заготовок из оловянной бронзы является непрерывно-пошаговое литье вверх [5; 7], которое позволяет получать слитки диаметром от 15 до 55 мм с минимальной усадочной пористостью. Это достигается за счет создания условий для направленной кристаллизации сплава и высокой скорости охлаждения слитка в процессе затвердевания. Помимо этого, данный способ литья позволяет снизить трудоемкость механической обработки и повысить коэффициент использования материала до 95 % [8; 9].

Известно [8; 10], что скорость литья слитков при непрерывно-пошаговом литье вверх оказывает значительное влияние на микро- и макроструктуру сплава. Это связано с увеличением интенсивности теплоотвода через боковые стенки графитовой втулки кристаллизатора. Авторами [5] на примере слитков, получаемых наполнительным литьем, показано, что условия их охлаждения в процессе литья оказывают влияние на количество, характер распределения и размер структурных составляющих в бронзе БрО10С2Н3, что сказывается на механических свойствах слитка. Применительно к непрерывно-пошаговому литью слитков из этой бронзы такие данные отсутствуют.

Целью работы являлось исследование влияния скорости литья на структуру и свойства бронзы БрО10С2Н3 в слитках диаметром 15 мм, полученных методом непрерывно-пошагового литья вверх.

Методика проведения экспериментов

Для приготовления образцов бронзы БрО10С2Н3 использовали первичные металлы (медь марки М1, олово — О1, никель — Н-1 и свинец — С1) промышленной чистоты. Плавку осуществляли в высокочастотной индукционной тигельной печи РЭЛТЕК (Россия) емкостью 50 кг в графитошамотном тигле. С целью защиты расплава от окисления и насыщения водородом плавку проводили под покровом древесного угля, который предварительно просушивали при t = 120÷150 °С. В тигель помещали всю навеску никеля и меди. После этого доводили расплав до t = 1150÷1200 °С и выдержива-

Таблица 1. **Химический состав бронзы БрО10С2Н3**

Table 1. Chemical composition of C92900 bronze

Состав	Легирующие компоненты, мас. %				Примеси, не более, мас. %						
	Cu	Ni	Sn	Pb	Fe	Zn	P	Si	Al	Sb	Bi
Согласно ОСТ 1 90054-72	Осн.	3–4	9–11	2–3,25	≤0,3	≤0,5	≤0,1	≤0,02	≤0,02	≤0,3	≤0,02
Полученный в работе	Осн.	3,46	10,81	2,37	<0,01	<0,01	0,019	<0,005	<0,003	<0,01	<0,003

ли при этой температуре для полного усвоения никеля. Раскисление расплава проводили лигатурой медь—фосфор МФ10. Олово и свинец вводили при t = 1150 °С. После добавления каждого компонента расплав выдерживали 3—5 мин. Затем в течение 5—7 мин проводили продувку аргоном особой чистоты марки «5.6» для дегазации расплава и удаления неметаллических включений. Химический состав сплава БрО10С2Н3, определенный с помощью оптического эмиссионного спектрометра Q4 Tasman (Bruker Quantson, США), представлен в табл. 1.

Процесс литья осуществляли на портальной установке непрерывного литья вверх ПУВЛ-450. ПС (ООО «НЛ-Инжиниринг», Республика Беларусь), обеспечивающей получение слитков по режиму: прямой ход — остановка — обратный ход. Рабочая часть кристаллизатора (втулка) была изготовлена из графита марки МПГ7. Перед началом литья кристаллизатор погружали в расплав с температурой 1100 ± 10 °С на глубину 115 ± 5 мм. Исследования проводили, варьируя значения прямого хода и времени остановок. В табл. 2 представлены режимы литья слитков.

Для выявления макроструктуры сплава в слитке использовали травитель состава 5 г $FeCl_3$ + + 15 мл HCl + 50 мл H_2O. Микроструктуру бронзы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega SBH3 (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford. Долю фаз в структуре определяли в программе анализа изображений ImageJ 1.52a (National Institutes of Health, США).

Твердость по Бринеллю оценивали с помощью универсального твердомера NEMESIS 9001 (INNOVATEST, Нидерланды) при следующих параметрах испытания: шарик диаметром 2,5 мм, нагрузка 187,5 кгс (≈ 1839 Н), время выдержки под нагрузкой 10 с.

Испытания на растяжение осуществляли на универсальной испытательной машине 5569 (Instron, США). Образцы изготавливали из слитков с диаметром рабочей части 5 мм (тип Ш № 7, ГОСТ 1497-84).

Расчеты фазового состава проводили в программном комплексе FactSage 8.0 (Thermochemical Software Package, Канада).

Таблица 2. **Режимы литья слитков диаметром 15 мм из бронзы БрО10С2Н3 методом непрерывно-пошагового литья вверх**

Table. 2. Casting modes of 15 mm diameter C92900 ingots produced by upward continuous casting

№ режима	Прямой ход, мм	Остановка, с	Обратный ход, мм	Скорость литья, мм/мин
1	4	2	1	90
2	5	1	1	240
3	7	1	1	360

Результаты и их обсуждение

Микроструктура бронзы БрО10С2Н3 в слитках, полученных при непрерывно-пошаговом литье вверх, показана на рис. 1. Она состоит из твердого раствора на основе меди, эвтектической интерметаллидной фазы γ-Cu_3Sn и твердого раствора на основе свинца [11; 12]. Кроме того, выявлено наличие зональной ликвации, в результате которой образуются светлые области твердого раствора на основе меди с пониженным содержанием никеля (до 2—3 %[1]) и повышенным — олова (до 16,5 %), а также темные области, содержащие до 4 % Ni и Sn. Зональная ликвация уменьшается с увеличением скорости литья слитков [13; 14]. Это связано с усилением теплоотвода от поверхности слитка в процессе его затвердевания, что коррелируется с литературными данными [15; 16]. При этом количество олова, растворенного в твердом растворе меди, в светлых областях снижается до 12—14 %, а в темных не изменяется и составляет 4 %.

[1] Здесь и далее в тексте, если не указано иное, содержание элементов приведено в мас. %.

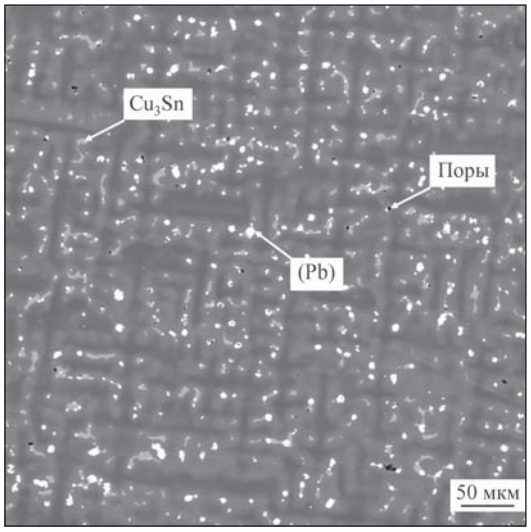


Рис. 1. Микроструктура бронзы БрО10С2Н3 в слитках

Fig. 1. Microstructure of C92900 bronze in ingots

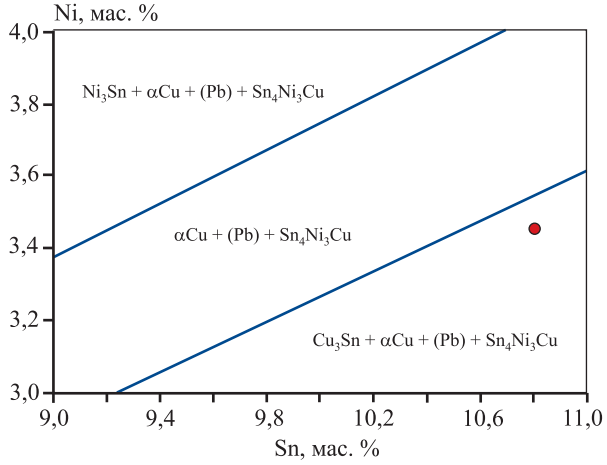


Рис. 2. Изотермический разрез диаграммы Cu–Ni–Sn–Pb при $t = 20$ °C

Fig. 2. Isothermal section of Cu–Ni–Sn–Pb phase diagram at 20 °C

На рис. 2 представлен изотермический разрез диаграммы системы Cu—2,5Pb—(9÷11)Sn—(3÷4)Ni мас. % при $t = 20$ °C, построенный в программе FactSage. Видно, что в области полученного химического состава бронзы (точка на рис. 2) помимо фаз, указанных выше, присутствует фаза Sn_4Ni_3Cu, однако выделить ее в микроструктуре невозможно. Вероятно, она формируется в результате эвтектоидного распада и при исследуемых скоростях литья образуется в небольшом количестве. Для подтверждения данного предположения требуется проведение дополнительных исследований.

На рис. 3 показаны зависимости объемной доли и среднего размера (*d*) структурных составляющих — частиц свинцовой (*а*) и интерметаллидной γ-Cu_3Sn (*б*) фаз в структуре бронзы от скорости литья слитков (v). Видно, что при ее увеличении доля интерметаллидной фазы γ-Cu_3Sn возрастает с 3,5 ± 0,83 до 4,7 ± 0,70 об. %, а средний размер ее зерен практически не изменяется. Это, вероятно, связано с возросшей скоростью охлаждения слитка в процессе затвердевания, которая приводит к увеличению количества интерметаллидной составляющей в структуре сплава [7]. Доля свинцовой фазы увеличивается незначительно — до 2,5 ± 0,19 %, а ее средний размер также не изменяется. При этом включения свинца приобретают более мелкую форму, а распределение становится

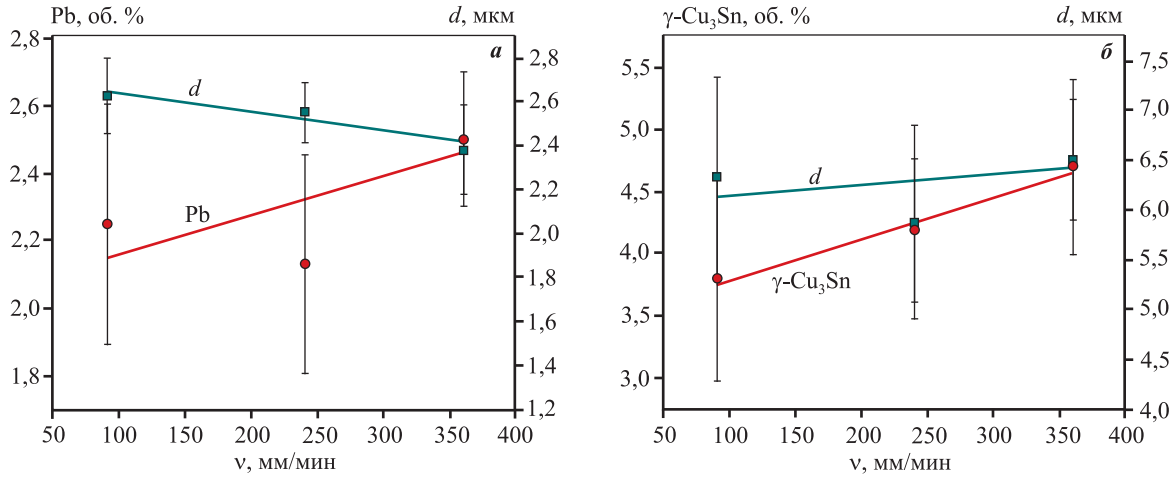


Рис. 3. Влияние скорости литья слитков Ж15 мм из бронзы БрО10С2Н3 на долю фаз в структуре сплава: свинцовой (***а***) и γ-Cu_3Sn (***б***)

Fig. 3. Effect of casting speed on the phase fractions in the structure of 15 mm C92900 bronze ingots: lead phase (***а***), γ-Cu_3Sn phase (***б***)

более дисперсным. Это связано с тем, что свинец кристаллизуется в последнюю очередь в виде небольших глобул в междендритном пространстве [17; 18].

Макроструктура бронзы БрО10С2Н3 в поперечном сечении слитков, полученных при разных скоростях литья, показана на рис. 4. Видно, что с повышением значений *d* увеличивается зона столбчатых кристаллов и уменьшается угол наклона (α) их роста относительно направления теплоотвода. При скорости литья 90 мм/мин угол наклона составляет 52,86° ± 8,80° (рис. 4, *а*), а при ν = 360 мм/мин структура становится близкой к транскристаллитной и угол α = 25,10 ± 5,16 (рис. 4, *в*). Это связано с увеличением температурного градиента по длине графитовой втулки кристаллизатора и усилением теплоотвода от поверхности слитка. Аналогичную картину наблюдали авторы [8; 19] при исследовании структуры бронзы БрО10С2Н3 в слитках диаметром 25 мм.

Влияние скорости литья слитков на механические свойства бронзы БрО10С2Н3 демонстрирует рис. 5. Как было определено ранее, при повышении величины ν доля интерметаллидной фазы в структуре бронзы возрастает, что приводит к увеличению твердости со 127 ± 2,73 до 136 ± 4,25 НВ. Предел прочности ($\sigma_в$) и относительное удлинение (δ) при этом снижаются. Увеличение предела прочности сплава при ν = 240 мм/мин связано с измельчением макроструктуры, а дальнейшее

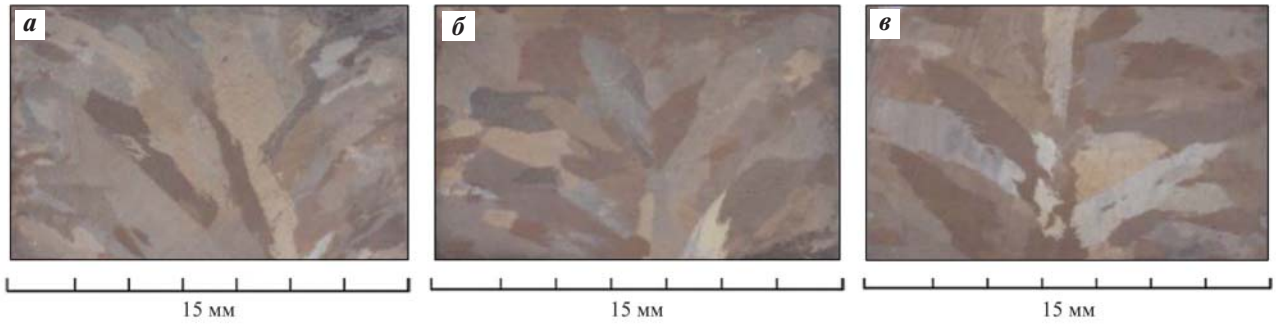


Рис. 4. Макроструктура бронзы БрО10С2Н3 в образцах из слитков диаметром 15 мм
а – ν = 90 мм/мин и угол α = 52,86° ± 8,80°; ***б*** – 240 мм/мин и α = 43,71° ± 11,96°; ***в*** – 360 мм/мин и α = 25,10° ± 5,16°

Fig. 4. Macrostructure of C92900 bronze in samples from 15 mm diameter ingots
а – ν = 90 mm/min, inclination angle α = 52.86° ± 8.80°; ***б*** – 240 mm/min, α = 43.71° ± 11.96°; ***в*** – 360 mm/min, α = 25.10° ± 5.16°

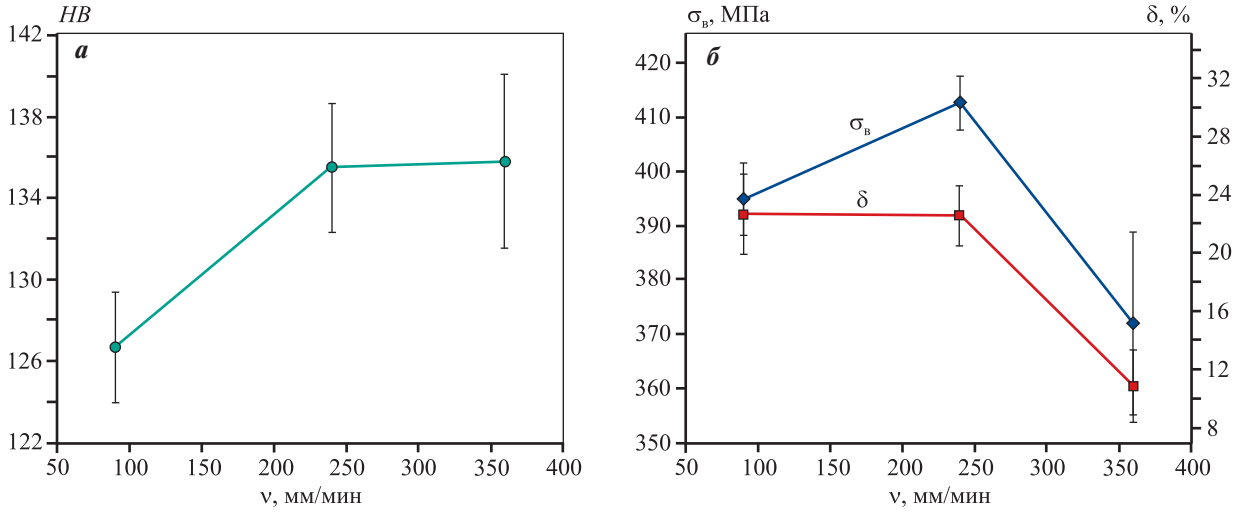


Рис. 5. Влияние скорости литья слитков на механические свойства бронзы БрО10С2Н3
а – твердость, ***б*** – предел прочности и относительное удлинение

Fig. 5. Effect of ingot casting speed on the mechanical properties of C92900 bronze
а – hardness, ***б*** – ultimate tensile strength and elongation

его снижение — с изменением направления роста столбчатых кристаллов. При приближении макроструктуры бронзы к транскристаллитной форме прочность сплава снижается также за счет скопления нерастворимых примесей в центральной части слитка [20].

При отработке технологических режимов литья слитков диаметром 15 мм на их внешних поверхностях наблюдалось образование дефектов, таких как ужимины (углубления с пологими краями, заполненные формовочным материалом и прикрытые слоем металла, образовавшегося из-за отслоения формовочной смеси при заливке) и ликваты (поверхностный дефект в виде наплыва свинца) (рис. 6). Ужимина может сконцентрироваться в одном месте на поверхности слитка, а также иметь кольцевую форму.

На рис. 7 приведены макро- и микроструктуры сплава в ужимине. Для удобства представления на изображении макроструктуры в поперечном сечении границы зерен выделены желтыми линиями. При рассмотрении структуры в этом дефекте можно выделить две области: верхнюю, с междендритной пористостью, и нижнюю, которая состоит преимущественно из эвтектической фазы, мелких зерен твердого раствора на основе меди и включений свинца (рис. 7), что характерно для бронзы, закаленной с температуры, находящейся в интервале кристаллизации. Также по поверхности дефекта в направлении, противоположном направлению литья слитка, видны следы стекания фазы, богатой легкоплавким компонентом (см. рис. 7, *а*). Образование ужимины, вероятно, связано с увеличением трения между поверхностью формирующегося слитка и графитовой втулкой кристаллизатора, поскольку это является частой причиной обрыва заготовки и зависания корки [18; 21; 22].

Из-за естественного износа в процессе литья на поверхности графитовой втулки образуется микрошероховатость, которую заполняет расплав бронзы под действием статического напора. При следующем шаге цикла (прямом или обратном) в результате возросшего трения происходит надрыв в поверхностном слое затвердевающего слитка с образованием ужимины, процесс затвердевания которой протекает без дополнительного питания расплавом. Между поверхностью затвердевающего слитка и графитовой втулкой кристаллизатора, вследствие усадки первого, формируется воздушный зазор. Интенсивность теплоотвода от поверх-

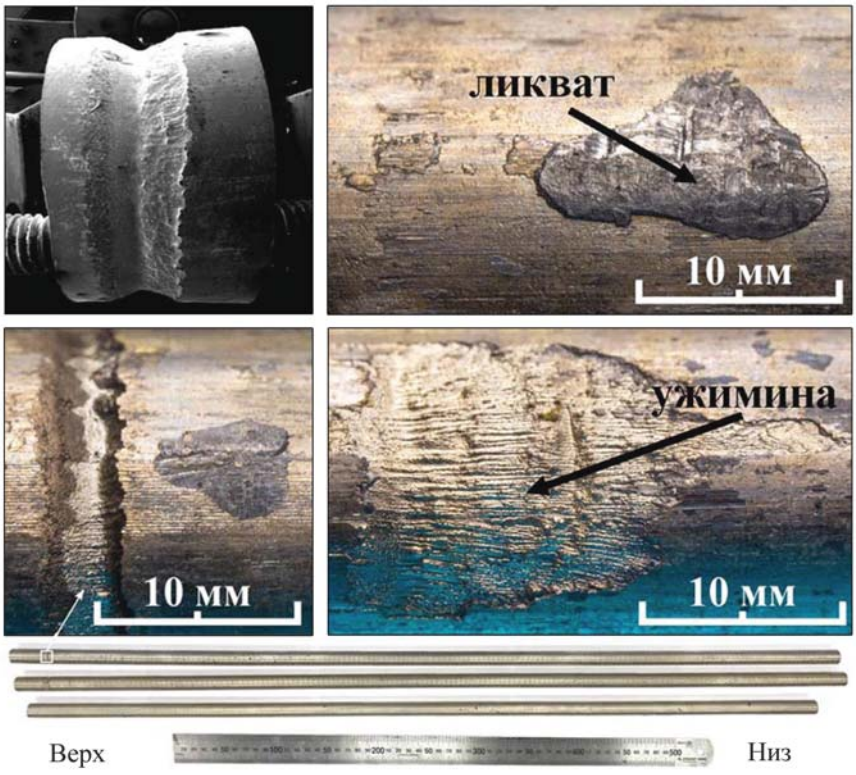


Рис. 6. Дефекты на поверхности слитков из бронзы БрО10С2Н3

Fig. 6. Surface defects on C92900 bronze ingots

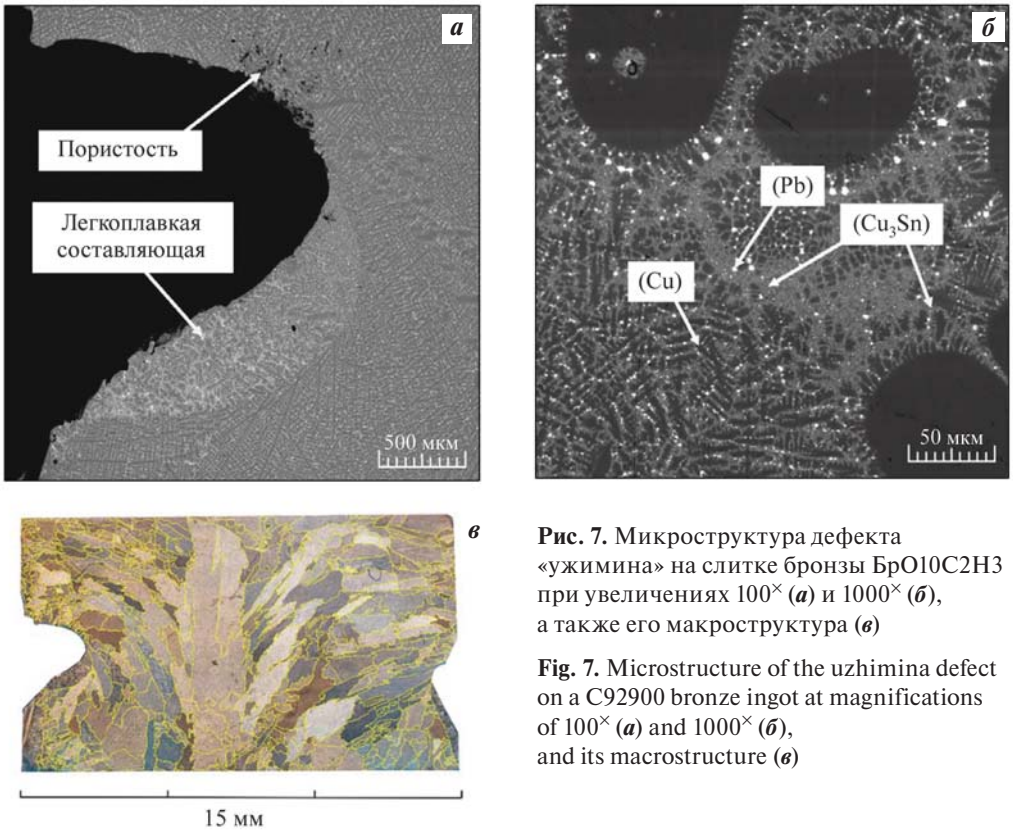


Рис. 7. Микроструктура дефекта «ужимина» на слитке бронзы БрО10С2Н3 при увеличениях 100$^\times$ (***а***) и 1000$^\times$ (***б***), а также его макроструктура (***в***)

Fig. 7. Microstructure of the uzhimina defect on a C92900 bronze ingot at magnifications of 100$^\times$ (***а***) and 1000$^\times$ (***б***), and its macrostructure (***в***)

ности слитка в этом месте резко снижается, и под действием усадки сплава и капиллярных сил туда начинают «выдавливаться» легкоплавкие фазы (Pb и Cu_3Sn), которые собираются в нижней части ужимины. В дальнейшем при литье в процессе скольжения слитка по поверхности графитовой втулки кристаллизатора свинец размазывается на поверхности слитка, образуя ликваты. При этом микрошероховатость поверхности графита «шлифуется» поверхностью слитка. Таким образом объясняется нерегулярность возникновения аналогичных дефектов на поверхности слитков диаметром 15 мм из бронзы БрО10С2Н3 в процессе непрерывно-пошагового литья вверх.

Выводы

1. С увеличением скорости литья слитков диаметром 15 мм из сплава БрО10С2Н3 методом непрерывно-пошагового литья вверх с 90 до 240 мм/мин угол направления роста столбчатых кристаллов к направлению теплоотвода от поверхности затвердевающего слитка уменьшается с 52,86 ± 8,80° до 43,71° ± 11,96°, что приводит к увеличению прочности бронзы до 412 ± 4,91 МПа. Относительное удлинение при этом не изменяется и составляет 22 ± 2,07 %. Дальнейшее увеличение скорости литья до 360 мм/мин уменьшает угол направления роста столбчатых кристаллов до 25,10° ± 5,16°, что вызывает снижение прочности и относительного удлинения до 372 ± 16,81 МПа и 11 ± 2,47 % соответственно.

2. Макроструктура бронзы БрО10С2Н3 в слитке, полученном при скорости литья 360 мм/мин, близка к транскристаллитной. Вероятно, дальнейшее увеличение скорости литья приведет к формированию полноценной транскристаллитной структуры и, как следствие, к снижению прочностных характеристик и относительного удлинения бронзы.

3. Повышение скорости литья слитков диаметром 15 мм из бронзы БрО10С2Н3 до 360 мм/мин приводит к увеличению в структуре сплава фазы γ-Cu_3Sn с 3,5 ± 0,83 до 4,7 ± 0,70 %, а свинца — до 2,5 ± 0,19 %. При этом средний размер включений γ-Cu_3Sn не изменяется, а свинца — уменьшается при более дисперсном его распределении. Это связано с увеличением скорости охлаждения сплава в процессе кристаллизации.

4. Твердость бронзы БрО10С2Н3 в слитках, полученных непрерывно-пошаговым литьем вверх, увеличивается со 127 ± 2,73 до 135 ± 3,14 НВ при

повышении скорости литья с 90 до 240 мм/мин. Это, вероятно, связано с ростом количества фазы γ-Cu_3Sn в структуре сплава. Дальнейшее повышение скорости литья слитков не оказывает влияния на твердость бронзы.

5. На поверхности слитков диаметром 15 мм из бронзы БрО10С2Н3 возможно формирование дефектов типа ужимина и ликват. Их образование связано с естественным цикличным изменением шероховатости поверхности графитовой втулки кристаллизатора в процессе непрерывно-пошагового литья.

6. Рекомендованной скоростью процесса непрерывно-пошагового литья вверх слитков из бронзы БрО10С2Н3 ∅ 15 мм является 240 мм/мин. Слитки, полученные при таких условиях, обладают высокими механическими свойствами: $\sigma_в$ = = 412 ± 4,91 МПа, δ = 22 ± 2,07 %.

Список литературы/References

1. Груздева И.А., Сулицин А.В., Мысик Р.К., Сокунов Б.А. Влияние электромагнитного перемешивания на структуру и свойства оловянных бронз. *Литейщик России*. 2006;(11):27—29.
Gruzdeva I.A., Sulitsyn A.V., Mysik R.K., Sokunov B.A. Effect of electromagnetic mixing on tin bronze structure and properties. *Liteishik Rossii*. 2006;(11):27—29. (In Russ.).
2. Song K., Zhou Y., Zhao P., Zhang Y., Bai N. Cu—10Sn—4Ni—3Pb alloy prepared by crystallization under pressure: An experimental study. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2013;26(2):199—205. https://doi.org/10.1007/s40195-012-0118-0
3. Герасименко Е.А., Коновалов А.Н., Белов В.Д. О затвердевании слитков из бронзы Бр010С2Н3 при литье в изложницы с донным водяным охлаждением. *Литейщик России*. 2013;(7):15–17.
Gerasimenko E.A., Konovalov A.N., Belov V.D. On solidification of ingots from bronze C92900 when casting in bottom water-cooled casters. *Liteishchik Rossii*. 2013;(7):15-17.
4. Ozerdem M.S., Kolukisa S. Artificial neural network approach to predict the mechanical properties of Cu—Sn—Pb—Zn—Ni cast alloys. *Materials & Design*. 2009;30(3):764—769. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.05.019
5. Белов В.Д., Герасименко Е.А., Гусева В.В., Коновалов А.Н. Влияние условий затвердевания заготовок из оловянистой бронзы БРО10С2Н3 на ее структуру. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2016;(2):26—33. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-2-26-33
Belov V.D., Gerasimenko E.A., Guseva V.V., Konovalov A.N. Effect of solidification conditions for castings of BrO10S2N3 tin bronze on their structure. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2016;(2):26—33. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-2-26-33
6. Ежов Ю.А., Железняк Л.М. Улучшение качества непрерывнолитых слитков сложнолегированных латуней и бронз. В сб: *Сборник трудов XVII Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов — молодых ученых* (5—9 декабря 2016 г.). Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2016. Ч. 1. С. 19—23.
7. Баженов В.Е., Титов А.Ю.. Шкалей И.В., Маруковичч Е.И., Плисецкая И.В., Мезрин А.М., Колтыгин А.В., Белов В.Д. Юдин В.А. Исследование влияния скорости литья на структуру и свойства прутков из бронзы БрО10С2Н3. *Металлург*. 2021;(7):44—51.
Bazhenov V.E., Titov A.Yu., Shkalei I.V., Marukovich E.I., Plisetskaya I.V., Mezrin A.M., Koltygin A.V., Belov V.D., Yudin V.A. Investigation of effect of casting speed on structure and properties of bronze rods C92900 obtained by continuous casting upwards. *Metallurgist*. 2021;65(7-8):735—745. https://doi.org/10.52351/00260827_2021_07_44
8. Таволжанский С.А., Пашков И.Н. Особенности непрерывного литья заготовок малого сечения из сплавов на основе меди. *Металлург*. 2020;64(9-10): 74—80.
Tavolzhanskiy S.A., Pashkov I.N. Features of the continuous casting of small-section billets from copper-based alloys. *Metallurgist*. 2021;64(9-10):1068—1076. https://doi.org/10.1007/s11015-021-01088-y
9. Таволжанский С.А., Пашков И.Н., Колетвинов К.Ф. Особенности непрерывного литья заготовок малого сечения из сплавов на основе меди *Литейщик России*. 2020;(12):18—23.
Tavolzhanskiy S.A., Pashkov I.N., Koletvinov K.F. Features of continuous casting of small-section billets from copper-based alloys. *Liteyshik Rossii*. 2020;(12):18—23. (In Russ.).
10. Якубович Е.А. Особенности формирования двухфазной зоны слитка при непрерывном литье. *Современные материалы, техника и технологии*. 2016;3(4):144—148.
Yakubovich E.A. Peculiarities of two-phase ingot zone formation at continuous casting. *Sovremennye materialy, tehnika i tehnologii*. 2016;3(4):144—148. (In Russ.).
11. Gupta R., Srivastava S., Kumar N.K., Panthi S.K. High leaded tin bronze processing during multi-directional forging: Effect on microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*. 2016;654:282—291. https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.068

12. Potekhin B.A., Ilyushin V.V., Khristolyubov A.S., Zhilyakov A.Yu. Formation of structure and properties of composite bronzes reinforced by steel dendrites. *The Physics of Metals and Metallography.* 2014;115(4):413—419. https://doi.org/10.1134/S0031918X14010128
13. Ludwig A., Gruber-Pretzler M., Wu M., Kuhn A., Riedle J. About the formation of macrosegregations during continuous casting of Sn-bronze. *Fluid Dynamics & Materials Processing.* 2005;1(4):285—300. https://doi.org/10.3970/fdmp.2005.001.285
14. Kreil A., Vosskühler H., Walter K. The continuous casting of copper and its alloys. *Metallurgical Reviews.* 1960;5(1):413—446. https://doi.org/10.1179/mtlr.1960.5.1.413
15. Korchmit A.V., Martyushev N.V., Drozdov Yu.Yu. The influence of the pouring temperature on the structure andproperties of copper metal alloys. *Key Engineering Materials.* 2016;685:450—454. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.685.450
16. Мальцева Л.А., Гриб С.В., Столбовский А.В. Ликвация в сплавах. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2006. 21 с.
17. Scott D.A., Schwab R. Metallography in archaeology and art. *The Structure of Metals and Alloys.* 2019:69—261. https://doi.org/10.1007/978-3-030-11265-3
18. Мысик Р.К., Сулицин А.В., Брусницын С.В., Ожгихин И.В. Проблемы производства литых заготовок из меди. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии*. 2014;7(4):394—399.
Mysik R.K., Sulicin A.V., Brusnicyn S.V., Ozhgihin I.V. Problems of production of copper castings. *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Seriya: Tehnika i tehnologii*. 2014;7(4):394—399. (In Russ.).
19. Kim Y.-Y., Kim H.-S. Prediction of grain structure of thin bronze slab produced by horizontal continuous casting. *Metals and Materials International.* 2019;25:465—472. https://doi.org/10.1007/s12540-018-00231-w
20. Баженов В.Е., Титов А.Ю., Шкалей И.В., Санников А.В., Таволжанский С.А., Мезрин А.М., Колтыгин А.В., Никитина А.А., Плисецкая И.В., Белов В.Д., Юдин В.А. Исследование свойств бронзы БРО-10С2Н3, полученной наполнительным литьем, непрерывным литьем вверх и горячей экструзией. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021;27(3):24—36. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-3-24-36
Bazhenov V.E., Titov A.Yu., Shkalei I.V., Sannikov A.V., Tavolzhanskii S.A., Mezrin A.M., Koltygin A.V., Nikitina A.A., Plisetskaya I.V., Belov V.D., Yudin V.A. Investigation of C92900 bronze properties obtained by permanent mold casting, continuous upcasting and hot extrusion. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2021;(3):24—36. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-3-24-36
21. Sergejevs A., Kromanis A., Ozolins Ya., Gerins E. Influence of casting velocity on mechanical properties and macro-structure of tin bronzes. *Key Engineering Materials.* 2016;674:81—87. http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.674.81
22. Колетвинов К.Ф., Таволжанский С.А., Пашков И.Н. Получение заготовок высокотемпературных припоев на медной основе методом непрерывного литья вверх. *Литейщик России*. 2015;(11):29—31.
Koletvinov K.F., Tavolzhanskij S.A., Pashkov I.N. Obtaining copper-based high-temperature solder blanks by continuous up-casting method. *Liteyshik Rossii.* 2015;(11):29—31. (In Russ.).

Информация об авторах

Людмила Димитровна Митева – аспирант кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов (ЛТиХОМ), Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС).
https://orcid.org/0009-0002-5289-9735
E-mail: miteva.ld@misis.ru

Андрей Юрьевич Титов – к.т.н., доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0002-3326-7778
E-mail: titov.ay@misis.ru

Иван Ильич Баранов – аспирант кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0002-0465-7865
E-mail: baranov.ii@misis.ru

Information about the authors

Ludmila D. Miteva – Postgraduate Student, Department of Foundry Technologies and Material Art Working (FT&MAW), National University of Science and Technology «MISIS» (NUST MISIS).
https://orcid.org/0009-0002-5289-9735
E-mail: miteva.ld@misis.ru

Andrey Yu. Titov – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0002-3326-7778
E-mail: titov.ay@misis.ru

Ivan I. Baranov – Postgraduate Student, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0002-0465-7865
E-mail: baranov.ii@misis.ru

Татьяна Алексеевна Базлова – к.т.н., доцент кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0001-9517-5871
E-mail: bazlova.ta@misis.ru

Анна Андреевна Никитина – учебный мастер 1-й категории кафедры ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0002-5399-0330
E-mail: a.nikitina@misis.ru

Владимир Дмитриевич Белов – д.т.н., профессор, зав. кафедрой ЛТиХОМ, НИТУ МИСИС.
https://orcid.org/0000-0003-3607-8144
E-mail: vdbelov@mail.ru

Tatiana A. Bazlova – Cand. Sci. (Eng.), Docent, Associate Professor, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0001-9517-5871
E-mail: bazlova.ta@misis.ru

Anna A. Nikitina – Laboratory Assistant, Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0002-5399-0330
E-mail: a.nikitina@misis.ru

Vladimir D. Belov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of FT&MAW, NUST MISIS.
https://orcid.org/0000-0003-3607-8144
E-mail: vdbelov@mail.ru

Вклад авторов

Л.Д. Митева – проведение экспериментов, подготовка образцов для микрорентгеноспектрального анализа, обработка данных, написание статьи.

А.Ю. Титов – определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи.

И.И. Баранов – работа в программе FactSage, участие в обсуждении результатов.

Т.А. Базлова – проведение микрорентгеноспектрального анализа, участие в обсуждении результатов.

А.А. Никитина – проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов.

В.Д. Белов – участие в обсуждении результатов, написание статьи.

Contribution of the authors

L.D. Miteva – conducted the experiments, prepared samples for micro-X-ray spectral analysis, processed the data, and drafted the manuscript.

A.Yu. Titov – defined the research objective, conducted the experiments, and contributed to manuscript writing.

I.I. Baranov – performed thermodynamic modeling in FactSage and participated in the discussion of the results.

T.A. Bazlova – carried out micro X-ray spectral analysis and participated in the discussion of the results.

A.A.Nikitina – conducted experiments and took part in the discussion of the results.

V.D. Belov – participated in the discussion of the results and contributed to manuscript writing.

Статья поступила в редакцию 05.09.2024, доработана 12.12.2024, подписана в печать 13.12.2024

The article was submitted 05.09.2024, revised 12.12.2024, accepted for publication 13.12.2024

ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ / ENERGY AND RESOURCE SAVING

УДК 666.774
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-76-85

Научная статья
Research article

CC BY NC ND

Новые технологии и составы по рециклингу отходов цветной металлургии в производство кислотоупоров без применения традиционного природного сырья

Е.С. Абдрахимова

Национальный исследовательский университет им. С.П. Королева (Самарский университет)
Россия, 443086, г. Самара, Московское шоссе, 34

✉ Елена Сергеевна Абдрахимова (3375892@mail.ru)

Аннотация: В работе исследованы отходы цветной металлургии – глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), в целях ее использования в качестве глинистого компонента и отощителя – шамота из ГЦИ, для получения кислотоупорной плитки. Установлено, что образцы из ГЦИ (без применения отощителей), обожженные при температурах 1250–1300 °С, не соответствуют нормативным требованиям по кислотостойкости. Введение в керамическую массу 40 % шамота является оптимальным для получения обжигом при 1300 °С кислотоупоров, которые по всем показателям отвечают условиям ГОСТ 961-89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные керамические», марка КШ (кислотоупорные шамотные). Увеличение содержания шамота более 40 % способствует снижению доли глинистого связующего, в результате чего уменьшается число пластичности (до менее 11) керамической массы, и на образцах при формовании появляются трещины. Исследован фазовый состав 4 образцов плиток, отличающихся содержанием компонентов – ГЦИ и шамота. На рентгенограммах образцов, обожженных при температуре 1300 °С, основные интенсивные линии принадлежат муллиту, кристобалиту, кварцу и гематиту, что подтверждают ИК-спектры. «Муллитизация» при производстве кислотоупоров имеет важное значение, так как эксплуатационные показатели определяет именно муллит. Таким образом, разработаны составы и получены кислотоупоры из отходов цветной металлургии без употребления традиционного природного сырья.

Ключевые слова: глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), шамот, кислотоупорная плитка, металлургические отходы, фазовый состав, муллит, кристобалит, кварц, гематит.

Для цитирования: Абдрахимова Е.С. Новые технологии и составы по рециклингу отходов цветной металлургии в производство кислотоупоров без применения традиционного природного сырья. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(2):76–85.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-76-85

New technologies and compositions for recycling non-ferrous metallurgical waste into acid-resistant ceramics without using traditional natural raw materials

E.S. Abdrakhimova

Samara National Research University named after Academician S.P. Korolev (Samara University)
34 Moscow Ave., Samara, 443086, Russia

✉ Elena S. Abdrakhimova (3375892@mail.ru)

Abstract: This study investigates non-ferrous metallurgy waste – specifically, the clay fraction of zircon-ilmenite ore gravity separation tailings (ZIGT) – with the aim of using it as both a clay component and a non-plastic additive (chamotte derived from ZIGT) in the production of acid-resistant ceramic tiles. It was found that samples made solely from ZIGT (without any additives), fired at temperatures of 1250–1300 °C, do not meet regulatory requirements for acid resistance. Introducing 40 wt. % chamotte into the ceramic body was found to be optimal for producing

© 2025 г. Е.С. Абдрахимова

acid-resistant tiles at 1300 °C that comply with all requirements of GOST 961-89 Acid-Resistant and Thermo-Acid-Resistant Ceramic Tiles, grade KSh (chamotte-based acid-resistant tiles). Increasing the chamotte content beyond 40 wt.% reduces the clay binder fraction, which in turn lowers the plasticity index (to below 11), causing cracks to form in the samples during shaping. The phase composition of four tile samples with varying ZIGT and chamotte contents was analyzed. *X*-ray diffraction patterns of the samples fired at 1300 °C revealed prominent peaks corresponding to mullite, cristobalite, quartz, and hematite, which were also confirmed by IR spectroscopy. The formation of mullite is crucial in the production of acid-resistant ceramics, as mullite is the primary phase determining the operational properties of the material. As a result, new ceramic compositions were developed and acid-resistant tiles were obtained from non-ferrous metallurgy waste without the use of conventional natural raw materials.

Keywords: clay fraction of zircon-ilmenite ore gravity tailings (ZIGT), chamotte, acid-resistant ceramic tiles, metallurgical waste, phase composition, mullite, cristobalite, quartz, hematite.

For citation: Abdrakhimova E.S. New technologies and compositions for recycling non-ferrous metallurgical waste into acid-resistant ceramics without using traditional natural raw materials. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2025;31(2):76–85.
https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-76-85

Введение

Физико-химические процессы, включающие фазовые превращения, в результате которых формируются более прочные кислотостойкие минералы, происходят изменения морфологических свойств, кристаллических фаз и текстуры, которые в комплексе формируют в большей части эксплуатационные свойства кислотоупоров. Поэтому при термообработке кислотоупорных изделий этим процессам уделяется особое внимание. Химическая промышленность, черная и цветная отрасли металлургии и большинство экологически вредных предприятий настроены на увеличение производства доступных кислото- и огнеупорных изделий. Поэтому необходимо осваивать выпуск такой продукции не из дорогостоящих традиционных естественных сырьевых материалов, а из дешевых отходов производства.

Под воздействием металлургических производств масштабные площади становятся промзонами, которые охватывают не только густонаселенные районы, но и сельскохозяйственные угодья, территории, рассчитанные для строительства зданий для жилья и сооружений для различных производств и даже водоохранные зоны [1—4], вследствие чего на промышленно-урбанизированных территориях неблагоприятно обостряется экологическая ситуация.

Специфичность металлургических предприятий способствует негативным контактам отходов производств с окружающей средой, что отрицательно сказывается на состоянии здоровья населения, присутствующего на данной территории. Вместе с тем масштабное содержание крупнотоннажных отходов производств металлургии приводит к загрязнению почвы, близлежащих водоемов и отравлению экологических систем [5; 6]. По уровню загрязнения окружающей среды металлургические предприятия занимают 2-е место после топливно-энергетического комплекса.

По данным некоторых экологов и исследователей, зародившаяся экологическая опасность классифицируется как дефицит редуцентов, которые относятся к группе так называемых мусорщиков, которые вследствие радикального увеличения объема техногенного сырья уже не в состоянии ликвидировать (или разложить) такой вид отходов на микросоставляющие [7]. Они различаются по химическому составу с природными естественными материалами, а бактерий (микроорганизмов), например редуцентов, для их разложения явно недостаточно [7—9]. Комплексное материаловедение предусматривает формирование безотходных технологий, регламентирующих повторное использование отходов производств для изготовления востребуемой продукции. Такой рециклинг сэкономит субсидирование геологоразведочных работ и функционирование карьера, и при этом высвобождаются масштабные пространства от негативного влияния антропогенных факторов.

Металлургия XXI в. — это не только конкурентоспособные передовые технологии, но и образование вредных отходов и создание агрессивных сред на предприятиях. В таких случаях от непосредственного открытого соприкосновения человека с ядовитыми агрессивными средами и их компонентами, а также разрушения поверхности стен и пола защищают кислотоупоры (КУ). Чаще всего это керамические материалы (трубы, кирпичи, плитки и различные фасонные детали), которые обладают абсолютной стойкостью к влиянию разнообразных агрессивных сред.

В работе [10] авторы установили, что если заменить КУ-кирпич на КУ-плитку, то затраты на использование сырья снизятся в 2,5—3,0 раза. Кроме

того, за счет меньшей толщины плитки сокращаются операции по ее сушке и обжигу. Кислотоупорная плитка — это стабильно устойчивый и долгосрочный заслон от контакта и соприкосновения активно-агрессивных элементов патогенной среды с работающим персоналом. Такая плитка способна качественно заменить дорогостоящие металлические агрегаты и аппараты, так как она не только значительно дешевле, но и не подвержена коррозии [11].

Для производства качественных кислотоупоров требуется алюмосиликатное сырье с высоким содержанием оксидов алюминия глинистых материалов (Al_2O_3 > 20 %) и отощителей (Al_2O_3 > > 25÷30 %), которые, однако, на многих территориях России либо отсутствуют, либо исчерпываются [6; 11]. На геологоразведочные работы по поиску сырьевых материалов в настоящее время финансирование не планируется [6], что обусловливает целесообразность замены естественного сырья на отходы производств. Кроме того, при рециклинге техногенного сырья в желательный товар [6] будет достигнута цель экологической безопасности, которая прописана в документе ЕС 2008/98/ЕС.

Таким образом, истощение доминирующих для промышленного производства кислотоупоров сырьевых компонентов вызвало рациональную ротацию естественного природного сырья на отходы техногенных производств, что не только позволит производить различные товары, но и будет способствовать охране экологических систем.

Цель работы — рециклинг и утилизация глинистой части «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых (ГЦИ) руд, являющейся техногенным сырьем цветной металлургии и используемой в качестве глинистого вяжущего, связующего, а также исследование фазового состава керамических плиток, полученных при обжиге кислотоупоров.

Методика исследования

Для анализа элементного химического состава и микроструктуры сырьевых компонентов использовали растровый электронный микроскоп JSM 6390A фирмы Jeol (Япония). Петрографические исследования сырьевых компонентов проводили с применением иммерсионных жидкостей, прозрачных шлифов и аншлифов под микроскопами МИН-8 и МИН-7. Качественные минеральные (фазовые) составы образцов анализировали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (НПП «Буревестник», Россия) с CuK_α-излучением и β-фильтром, а также спектрофотометре «Spekord 75JR» (Carl Zeiss, Германия).

Базовые химико-физические показатели и технологические свойства ГЦИ: фракционный состав, пластичность, усадка, чувствительность к сушке, влагопроводность, спекаемость, огнеупорность, водопоглощение, прочность и т.д., определялись и анализировались по лабораторным практикумам и результатам работ [12—15].

В роли связующего для производства кислотоупоров использовалась ГЦИ, которая является отходом цветной металлургии, а в качестве отощителя — шамот из ГЦИ, обожженной при температуре 1200 °С. Их химические составы: оксидный и поэлементный, представлены в табл. 1 и 2, а

Таблица 1. **Усредненный оксидный химический состав компонентов**

Table 1. Average oxide composition of the components

Материал	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO_2	$Al_2O_3 + TiO_2$	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	ZrO_2	ППП*
ГЦИ	58,77	22,43	6,74	1,28	1,54	1,58	0,82	7,04
Шамот	61,02	25,18	7,58	1,54	1,89	1,93	0,86	–

* ППП – потери при прокаливании; $R_2O = Na_2O + K_2O$.

Таблица 2. **Элементный химический состав компонентов**

Table 2. Elemental composition of the components

Материал	Содержание элементов, мас. %									
	C	O	Na	Mg	Al + Ti	Si	K	Zr	Ca	Fe
ГЦИ	2,18	50,78	0,26	0,54	15,45	24,8	0,32	0,48	0,2	4,87
Шамот	–	48,22	0,31	0,71	17,18	27,14	0,35	0,54	0,22	5,18

микроструктура и минералогический состав — на рис. 1 и 2.

Глинистый компонент (ГЦИ) образуется в виде гомогенной суспензии с влажностью 37—45 % и плотностью 2,36—2,42 г/см^3 после грохочения и дезинтеграции добываемой руды [6; 16]. Обзор литературы и многочисленные исследования показали, что сформованная из гомогенного глинистого сырья керамика имеет прочность на 10—15 % выше, чем из глины, взятой непосредственно в карьере [16—19].

По составу Al_2O_3 ГЦИ относится к полукислому сырью с повышенным содержанием красящих оксидов (Fe_2O_3 более 3 %, см. табл. 1), по количеству частиц размером <0,001 мм (58 %, табл. 3) — к дисперсному, по пластичности — к среднепластичному (число пластичности 21—23), по чувствительности к сушке — к среднечувстви-

Таблица 3. **Фракционный состав глинистого компонента (ГЦИ)**

Table 3. Particle size distribution of the clay component (ZIGT)

Содержание фракций, %	>0,063	0,063–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001
Размер частиц, мм	0,8	8,1	12,1	21,0	58

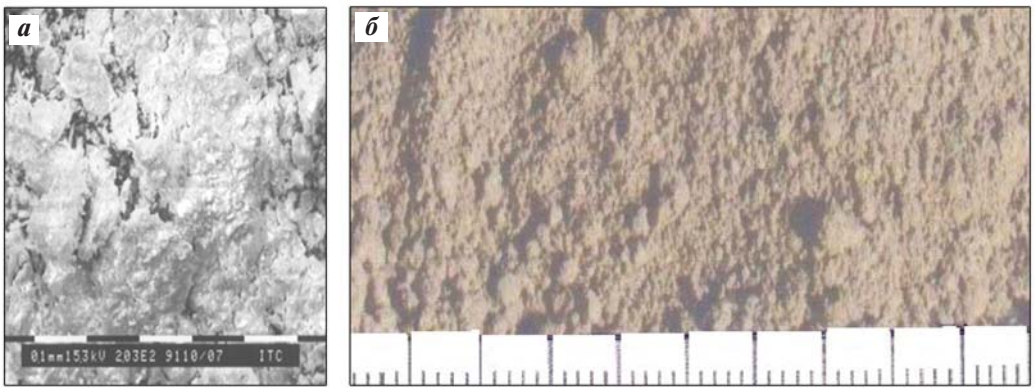


Рис. 1. Микроструктура сырьевых материалов: ГЦИ (***а***) и шамота из ГЦИ (***б***)

Увеличение 1000$^\times$ (***а***) и 10$^\times$ (***б***)

Fig. 1. Microstructure of raw materials: ZIGT (***а***) and chamotte derived from ZIGT (***б***)

Magnification: 1000$^\times$ (***а***), 10$^\times$ (***б***)

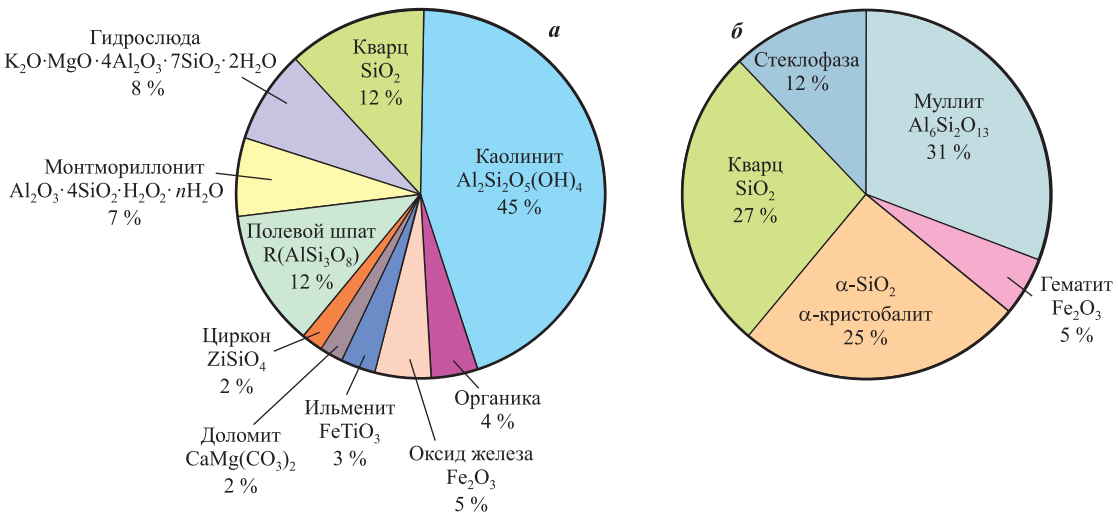


Рис. 2. Минералогический состав сырьевых материалов: ГЦИ (***а***) и шамота из ГЦИ (***б***)

Fig. 2. Mineralogical composition of the raw materials: ZIGT (***а***) and chamotte derived from ZIGT (***б***)

тельному, по огнеупорности — к тугоплавкому (t = 1580 °С), по спекаемости — к сильноспекающемуся с интервалом спекания 120—150 °С.

В составе ГЦИ основным глинистым минералом является каолинит (рис. 2), который заметно отличается от природных чисто каолинитовых глин. Повышенное содержание оксида железа (Fe_2O_3 > 3 %) способствует образованию плохо окристаллизованного минерала каолинита, так как в нем происходит частичное замещение ионов алюминия (Al^{3+}) ионами железа (Fe^{3+}), в результате чего образуется твердый раствор, причем ионы железа из кристаллической решетки практически неудалимы без ее деструкции [16; 20—23]. По индексу кристалличности каолинита, который равен 0,68, ГЦИ относится к 3-му классу, причем автор монографии [20] считает, что чем меньше упорядочена структура каолинита, тем лучше он способствует повышению реакционной способности.

Термообработкой ГЦИ при 1200 °С был получен шамот, который обычно используется в керамических материалах в качестве отощителя. Он стабилизирует усадку при обжиге, способствует созданию прочного каркаса и контролирует пластичность композиции. В табл. 1 показано, что после отжига глинистое сырье обогатилось оксидом алюминия с 22,43 до 25,18 %.

Получение кислотоупорных плиток и их технические показатели

Квадратные КУ-плитки типа ПК-1 размером 100×100×20 мм получали по классической технологии: ГЦИ и шамот измельчали до размера частиц не более 1 мм и тщательно перемешивали (табл. 4). Керамические образцы производили пластическим способом при влажности шихты 22—24 %. После прессования их высушивали до влажности не более 5 %, затем подвергали отжигу при температурах 1250 и 1300 °С. В табл. 5 представлены их физико-механические (технические) показатели.

На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов *1* и *4*, обожженных при температуре 1300 °С, а на рис. 4 — их ИК-спектры. Образцы *1* показаны для сопоставления, а образцы *4* имеют оптимальные технические показатели. Следует отметить, что возможные примеси или минералы с плохой окристаллизованностью, идентификация которых не может быть однозначной из-за незначительного содержания, на дифрактограмме не приводятся.

Результаты и их обсуждение

Данные табл. 5 показывают, что образцы из состава *1*, обожженные при температурах 1250—1300 °С, не отвечают требованию ГОСТ по кислотостойкости. Введение в керамическую массу 20—40 % шамота значительно улучшает сушильные параметры полуфабриката (см. табл. 4). После обжига при 1300 °С образцы удовлетворяют всем требованиям ГОСТ для кислотоупорной плитки (см. табл. 5).

К оптимальному следует отнести состав *4*, содержащий 40 % шамота, так как он по показателям превосходит образцы *1—3* (табл. 5). Кроме того, при выборе оптимального состава следует учитывать еще и связующую способность (пластичность)

Таблица 4. **Составы образцов, пластичность шихты и показатели полуфабрикатов после сушки**
Table 4. Sample compositions, plasticity of the ceramic body, and characteristics of semi-finished products after drying

Компонент	Содержание компонентов, мас. %			
	Обр. *1*	Обр. *2*	Обр. *3*	Обр. *4*
ГЦИ	100	80	70	60
Шамот	–	20	30	40
Пластичность керамической массы	22	17	14	11
Показатели полуфабрикатов после сушки				
Усадка высушенной плитки, %	6,8	6,1	5,3	4,8
Время сушки плитки (до постоянной усадки) в интервале t = 100÷120 °С, ч	1,2	1,1	1,0	0,8
Механическая прочность высушенного сырца при сжатии до остаточной влажности 5 %, МПа	7,8	5,2	3,9	2,7
Водопроводность, 10^{-4} м^2/ч	1,80	2,89	3,50	4,30

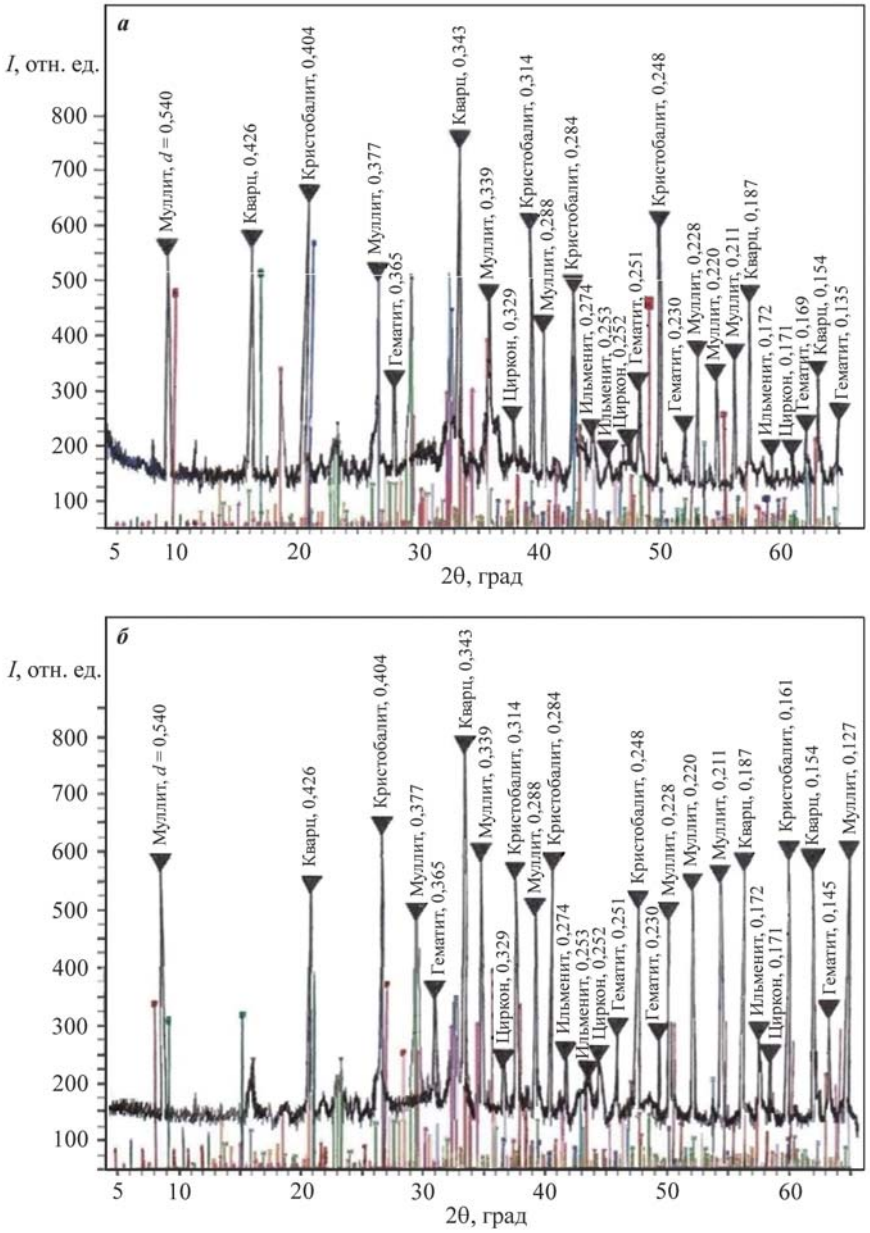


Рис. 3. Рентгенограммы образцов *1* (***а***) и *4* (***б***)

d, нм – межплоскостное расстояние между плоскостями одного семейства параллельных плоскостей

Fig. 3. *X*-ray diffraction patterns of samples *1* (***а***) and *4* (***б***)

d, nm – interplanar spacing between planes of the same family of parallel crystallographic planes

глинистого компонента, так как при ее снижении до менее 11 на образцах при формовании появляются трещины.

В образцах составов *1* и *4* рентгеновские исследования выявили наличие муллита, кристобалита, кварца и гематита, что подтверждают данные рис. 3 и 4. В системе Al_2O_3—SiO_2 формируется не только муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), но и силлиманит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), кристаллические решетки которых имеют определенную схожесть, так как первый обладает дефектом несовершенной структуры силлиманита, поэтому у них рентгенограммы тождественны, а ИК-спектры разные [17; 20; 23—26].

Кристаллизация α-кристобалита чаще всего происходит из аморфного кремнезема, который выделяется при образовании муллита. Такой кристобалит за счет своего расширения повышает проницаемость кислотоупоров, а механическую прочность снижает [12; 14—16; 19; 20].

В работах [2; 29; 30] показано, что в керамике

Таблица 5. **Физико-механические показатели кислотоупорных плиток**

Table 5. Physical and mechanical properties of acid-resistant tiles

Показатель	Обр. *1*	Обр. *2*	Обр. *3*	Обр. *4*	Нормативные требования*
Температура обжига 1250 °С					
Водопоглощение, %	3,8	3,8	3,7	3,6	<5
Кислотостойкость, %	96,5	96,9	97,4	97,7	>98
Предел прочности при сжатии, МПа	57,2	58,1	59,3	60,1	>50
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	32,4	32,9	33,6	34,3	>25
Морозостойкость, циклы	42	44	46	47	>20
Термическая стойкость, теплосмены	4	4	5	6	>5
Температура обжига 1300 °С					
Водопоглощение, %	2,3	2,3	2,2	2,2	<5
Кислотостойкость, %	97,8	98,2	98,5	98,7	>98
Предел прочности при сжатии, МПа	63,8	65,4	67,8	69,4	>50
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	38	39	41	42	>25
Морозостойкость, циклы	58	63	67	69	>20
Термическая стойкость, теплосмены	6	6	8	9	>5

* ГОСТ 961-89 «Плитки кислотоупорные и термокислотоупорные» керамические, марка КШ (кислотоупорные шамотные).

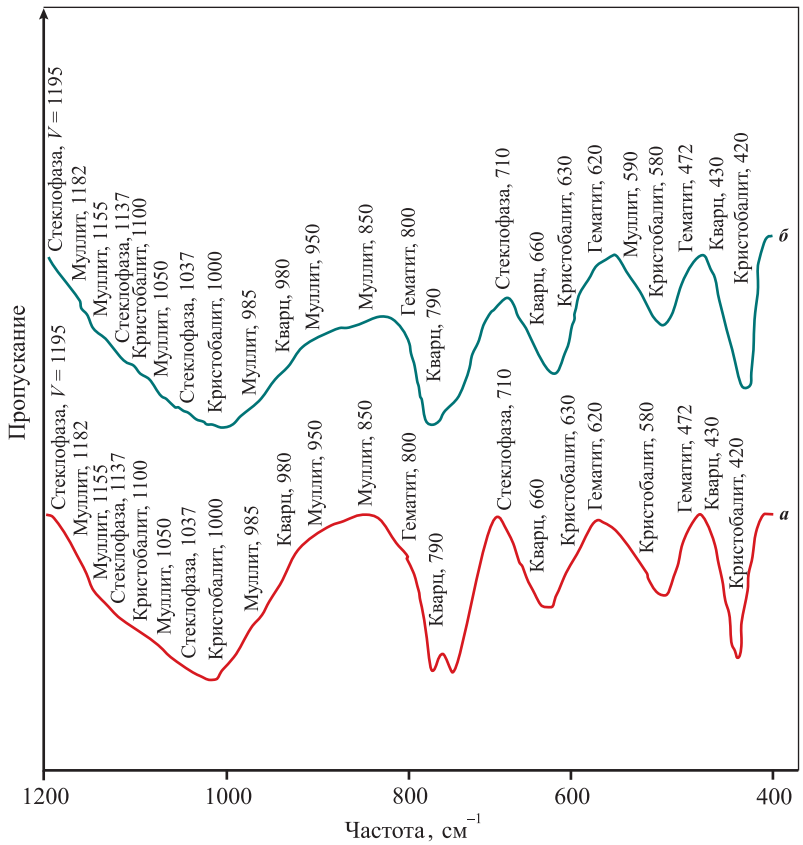


Рис. 4. ИК-спектры исследуемых образцов *1* (***а***) и *4* (***б***)

Fig. 4. IR spectra of samples *1* (***а***) and *4* (***б***)

гематит интенсифицирует формирование железистого стекла, которое «цементирует» изделие. В процессе обжига в исследуемых образцах формируется стеклофаза различного состава (в зависимости от температуры обжига), присутствие которой подтверждают ИК-спектры (рис. 4). Она активизирует дефектность структуры при термообработке образцов, повышает количество механических напряжений, ослабляет решетку минералов (фаз) и даже может ее растворить, а также препятствует образованию некоторых фаз, например муллита [11; 31]. Начало кристаллизации структурно несовершенного муллита активизирует обжиг при температуре более 1100 °С.

Сформировавшаяся стеклофаза даже при ограниченном содержании способствует усилению спекания черепка — адгезии частицы керамической массы в конгломерат, и может стимулировать процессы обжига керамики в целом.

Выводы

1. Выявлено, что термообработанные образцы из глинистых хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд при температурах 1250—1300 °С не удовлетворяют требованию ГОСТ 961-89 по кислотостойкости. Введение в керамическую массу от 20 до 40 % шамота заметно улучшает сушильные свойства полуфабриката (кроме показателя прочности), а после обжига при 1300 °С они соответствуют всем нормативным требованиям для кислотоупорной плитки.

2. Установлено, что оптимальным является состав образца 4, так как он отвечают всем требованиям ГОСТ для кислотоупорной плитки. При этом следует учитывать еще и связующую способность (пластичность) глинистого связующего, так как при ее снижении число пластичности керамической массы становится менее 11 и на образцах при формовании появляются трещины.

3. Рентгеновские исследования показали, что в образцах составов *1* и *4* основные интенсивные линии принадлежат муллиту, кристобалиту, кварцу и гематиту, что подтверждают ИК-спектры. Также в них обнаружено наличие стеклофазы, которая негативно влияет на структуру минерала.

Список литературы/References

1. Коряков В.Е., Шишкина А.А., Шишкина П.А. Влияние предприятий металлургической промышленности на окружающую среду и здоровье человека. *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2019;(4):275—278.
Koryakov V.E., Shishkina A.A., Shishkina P.A. The influence of metallurgical industry enterprises on the environment and human health. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*. 2019;(4):275—278. (In Russ.).
2. Patel A., Enman J., Gulkova A., Guntoro P.I., Dutkiewicz A., Ghorbani Y., Matsakas L. Integrating biometallurgical recovery of metals with biogenic synthesis of nanoparticles. *Chemosphere*. 2020;263(12):1—23. http://doi.org/10.1016/j. chemosphere.2020.128306
3. Zhang Y., Xiong Z., Yang L., Ren Z., Shao P., Shi H., Luo X. Successful isolation of a tolerant co-flocculating microalgae towards highly efficient nitrogen removal in harsh rare earth element tailings (REEs) wastewater. *Water Research*. 2019;166 (8):18—24. http://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115076
4. Politaeva N.A., Smyatskaya Y.A., Dolbnya I.V., Sobgaida D.S. Microalgae biotechnology multiple use of chlorella sorokiniana. In: *Advances in Raw Material Industries for Sustainable Development Goals*. (November 27—29, 2020) Saint Petersburg, 2020. P. 252—261.
5. Абдрахимов Д.В., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Влияние некоторых отходов производств цветной металлургии на физические и механические свойства кирпича *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2004;(2):4—9.
Abdrakhimov D.V., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. The influence of some waste products of nonferrous metallurgy on the physical and mechanical properties of bricks. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2004; (2):4—9. (In Russ.).
6. Пасмурцева Н.Н. Основные тенденции и проблемы инновационного развития металлургической промышленности Российской Федерации. *Вестник Тюменского государственного университета. Социально-экономические и правовые исследования*. 2018;(4): 219—231. http://doi.org/10.21684/2411-7897-2018-4-4-219-231
Pasmurtseva N.N. Main trends and problems of innovative development of the metallurgical industry of the Russian Federation. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta. Sotsial'no-ekonomicheskie i pravovye issledovaniya*. 2018;4:219—231. (In Russ.). http://doi.org/10.21684/2411-7897-2018-4-4-219-231
7. Медведева И. В., Амирова Е.В., Студенток Г.А., Цейтлин Е.М., Медведева О.М. Воздействие предприятий горно-металлургического комплекса Свердловской области на окружающую среду и направления его снижения. *Известия УГГУ*. 2023;4(72):116—126. http://doi.org/10.21440/2307-2091-2023-4-116-126

Medvedeva I. V., Amirova E.V., Studentok G.A., Tseitlin E.M., Medvedeva O.M. Environmental impact of mining and metallurgical enterprises in the Sverdlovsk region and ways to reduce it. *Izvestiya UGGU*. 2023;4(72): 116—126. (In Russ.).
http://doi.org/10.21440/2307-2091-2023-4-116-126

8. Кальнер В.Д. Экологически ориентированная среда обитания — интегральный критерий качества жизни. *Экология и промышленность России*. 2019;11:50—54.
http://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-10-50-55
Kalner V.D. Ecologically oriented habitat — an integral criterion of quality of life. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2019;11:50—54. (In Russ.).
http://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-10-50-55
9. Кряжев А.М., Гусев Т.В., Тихонова И.О., Очеретенко Д.П., Алмгрен Р. Целлюлозно-бумажное производство: устойчивое развитие и формирование экономики замкнутого цикла. *Экология и промышленность России*. 2020;11:48—53.
http://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-11-48-53
Kryazhev A.M. Gusev T.V., Tikhonova I.O., Ocheretenko D.P., Almgren R. Pulp and paper production: sustainable development and formation of a closed-cycle economy. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2020;11: 48—53. (In Russ.).
http://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-11-48-53
10. Гаприндашвили Г.П., Кекеладзе М.К. Кислотоупорные керамические материалы с применением промышленных отходов. *Стекло и керамика*. 1988;(1):21—23.
Gaprindashvili G.P., Kekeladze M.K. Acid-resistant ceramic materials using industrial waste. *Steklo i keramika*. 1988;(1):21—23. (In Russ.).
11. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров. СПб.: Недра, 2003. 273 с.
12. Женжурист И.А. Структура, свойства и технологии керамических материалов: С 87 практикум. Казань: Казанский государственный энергетический университет, 2021. 47 с.
13. Абдрахимов В.З., Абдрахимов А.В., Вдовина Е.В., Абдрахимова Е.С. Технология производства керамических изделий. Учебно-методическое пособие для лабораторных работ. Самара: Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2007. 120 с.
14. Ушницкая Н.Н., Местников А.Е. Исследование свойств глинистого сырья методами физико-химического анализа. *Вестник Белгородского технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2024;(4):16—25. http://doi.org/10.17513/use.37919
Ushnitskaya N.N., Mestnikov A.E. Investigation of the properties of clay raw materials by methods of physicochemical analysis. *Vestnik Belgorodskogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova*. 2024;(4):16—25. http://doi.org/10.17513/use.37919
15. Сулейменов С.Т., Ралко А.В., Сайбулатов С.З., Нурбатуров К.А. Влагопроводность зологлиняной смесей. *Строительные материалы и конструкции*. 1981;(3):31—35.
Suleimenov S.T., Ralko A.V., Saibulatov S.Z., Nurbaturov K.A. Moisture conductivity of zologlin mixtures. *Stroitel'nye materialy i konstruktsii*. 1981;(3):31—35. (In Russ.).
16. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Использование отходов цветной металлургии в производстве кислотоупоров. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2004;(4):13—18.
Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. The use of non-ferrous metallurgy waste in the production of acid-resistant. *Izestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2004;(4): 13—18. (In Russ.).
17. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Наука, 1964. 529 с.
18. Турсукова И.И., Байметова М.Г. Методический подход к оценке эффективности деятельности металлургического предприятия в условиях экологических рисков. *Экономика, предпринимательство и право*. 2024;14 (2):277—288.
http://doi.org/10.18334/epp.14.2.120551
Tursukova I.I., Baymetova M.G. Methodological approach to assessing the effectiveness of a metallurgical enterprise in the context of environmental risks. *Ekonomika, predprinimatel'stvo i pravo*. 2024;14(2):277—288. (In Russ.).http://doi.org/10.18334/epp.14.2.120551
19. Chen J., Min Fan-fei, Liu Ling-yun, Jia Fei-fei. Adsorption of methylamine cations on kaolinite basal surfaces: A DFT study. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2020; 56(2):338—349.
http://doi.org/10.37190/ppmp/117769
20. Августиник А.И. Керамика. Л.: Лениздат, 1975. 591 с.
21. Четверикова А. Г., Макаров В.Н., Каныгина О.Н., Серегин М.М., Строганова Е.А. Коррекция структурной формулы каолинита Оренбургской области спектроскопическими методами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2):277—291.
https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11108
Chetverikova A.G., Makarov V.N., Kanygina O.N., Seregin M.M., Stroganova E.A. Correction of the structural formula of kaolinite of the Orenburg region by spectroscopic methods. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2023;25(2):277—291. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11108

22. Liu Y., Huang Q., Zhao L., Lei S. Influence of kaolinite crystallinity and calcination conditions on the pozzolanic activity of metakaolin. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management.* 2021:39—56. https://doi.org/10.24425/gsm.2021.136295
23. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Синтез муллита из техногенного сырья. *Журнал неорганической химии.* 2007;52(3):395—400.
Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z. Synthesis of mullite from technogenic raw materials. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2007;52(3):395—400. (In Russ.).
24. Biswal B., Mishra D.K., Das S.N., Bhuyan S. Structural, micro-structural, optical and dielectric behavior of mullite ceramics. *Ceramics International.* 2021;47(22):32252—32263. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.120
25. Weiquan Yuan, Jingzhong Kuang, Zheyu Huang, Mingming Yu. Effect of aluminum source on the kinetics and mechanism of mullite preparation from kaolinite. *Chemical Physics Letters.* 2022;787:139—242. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139242
26. Яроцкая Е.Г., Федоров П.П. Муллит и его изоморфные замещения. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2018; 20(4):573—54. https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/626
Yarotskaya E.G., Fedorov P.P. Mullite and its isomorphic substitutions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 2018;20(4):573—544. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/626
27. Мощняга М.А., Гринберг Е.Е., Почиталкна И.А. Получение высокочистого кристобалита с использованием «золь-гель»-алкоголятной технологии. *Успехи химии и химической технологии*. 2021;35(6): 75—76.
Moshnyaga M.A., Grinberg E.E., Pochitalkna I.A. Obtaining high-purity cristobalite using sol-gel -alcoholic technology. *Uspekhi khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2021;35(6):75—76. (In Russ.).
28. Котляр В.Д., Терёхина Ю.В. Минералого-химические и структурные особенности опоковидных опал-кристобалитовых пород как сырья для стройиндустрии. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2023;334(1): 145—155. https://doi.org/10.18799/24131830/2023/1/3852
Kotlyar V.D., Terekhina Yu.V. Mineralogical, chemical and structural features of opiate opal-cristobalite rocks as raw materials for the construction industry. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov.* 2023;334(1):145—155. (In Russ.). https://doi.org/10.18799/24131830/2023/1/3852
29. Павлов В.Ф., Мещерякова И.В. Роль оксида железа в формировании структуры кислотоупорного фарфора. В сб.: *Труды НИИ «Стройкерамика». Научные исследования в области механизации технологических процессов, разработки новых составов масс и глазурей*. 1982. С. 48—56.
30. Павлов В.Ф., Мещерякова И.В. Влияние добавки железосодержащих легкоплавких глин на изменение фазового состава и свойств кислотоупоров. В сб.: *Труды НИИ «Стройкерамика». Совершенствование технологии в производстве строительной керамики.* 1981. С. 109—115.
31. Павлов В.Ф. Влияние состава и строения жидкой фазы керамических масс на формирование структуры изделий из них при обжиге. В сб.: *Труды НИИ «Стройкерамика».* 1977. № 42. С. 123—154.

Информация об авторе

Елена Сергеевна Абдрахимова – к.т.н., доцент кафедры «Химия» Национального исследовательского университета им. С.П. Королева (Самарского университета).
https://orcid.org/0009-0009-0001-5941
E-mail: 3375892@mail.ru

Information about the author

Elena S. Abdrakhimova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department "Chemistry", Samara National Research University named after Academician S.P. Korolev (Samara University).
https://orcid.org/0009-0009-0001-5941
E-mail:3375892@mail.ru

Статья поступила в редакцию 07.08.2024, доработана 07.10.2024, подписана в печать 14.10.2024
The article was submitted 07.08.2024, revised 07.10.2024, accepted for publication 14.10.2024

Петру Васильевичу Полякову – 90 лет

5 июня 2025 г. исполнилось 90 лет Петру Васильевичу Полякову — ученому, известному в России и мире разработками в области высокотемпературной электрохимии расплавленных солей и значительным вкладом в развитие алюминиевой отрасли. Он родился в 1935 г. в Пятигорске (Ставропольский кр.). В 1957 г. окончил Ленинградский политехнический институт (в настоящее время — Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого) по специальности инженер-металлург. После защиты кандидатской диссертации в 1964 г. П.В. Поляков был направлен в Красноярский институт цветных металлов (КИЦМ, сейчас — Сибирский федеральный университет (СФУ)), где с 1966 г. возглавлял кафедру металлургии легких и редких металлов, а с 1975 г. (после ее реорганизации) по 2008 г. был заведующим кафедрой металлургии легких металлов и производства глинозема. В 1981 г. успешно защитил докторскую диссертацию в области электрохимии «Массо- и теплоперенос при электролизе расплавленных солей». В 1984 г. Петру Васильевичу было присвоено почетное звание «Заслуженный металлург РСФСР», а в 1990 г. его избрали членом-корреспондентом Российской академии технологических наук.

П.В. Поляков прошел путь от простого рабочего-электролизника на Уральском алюминиевом заводе (г. Каменск-Уральский) и Богословском алюминиевом заводе (г. Краснотурьинск Свердловская обл.). После окончания института работал на Березниковском магниевом заводе (1957—1959 гг.) и в лаборатории электролитического получения магния в филиале ВАМИ.

Петр Васильевич известен своим неутомимым желанием выстраивания международных отношений и научно-производственного сотрудничества в области высокотемпературной электрохимии и смежных областях электролитического получения алюминия. Он одним из первых советских ученых начал посещать зарубежные институты и компании для обмена опытом. Так, работая в Красноярском институте цветных металлов и золота, в 1987 г. был приглашен по обмену в Иллинойский университет (США), где совместно с профессором Carl Altstetter занимался получением водорода на катоде электролизом при высокой температуре. В ходе поездки также познакомился с известным международным лектором и специалистом Alton Tabereaux — заведующим группой компаний «Reynolds Metals Company, Inc.», посетил научный центр компании «Alcoa», читал лекции в Нью-Йоркском Колумбийском университете, а также Карнеги-Меллона и Массачусетском технологическом университетах.

С 1970-х годов началось тесное сотрудничество института с Красноярским алюминиевым заводом (КрАЗ): кафедра, возглавляемая П.В. Поляковым, вела совместные работы, а отдельные специалисты привлекались в качестве экспертов при проведении испытаний новых конструкций ванн с анодом Содерберга и обожженными анодами. Сам П.В. Поляков неоднократно сопровождал делегации КрАЗ в зарубежных поездках, выступая в качестве переводчика, советника и докладчика на конференциях.

С 1991 г. после знакомства с профессорами Норвежского университета науки и технологии (NTNU) Гаральдом Ойя и Йомаром Тонстэдом Петр Васильевич много раз принимал участие в международных алюминиевых курсах (г. Тронхейм) и Норвежско-Словацком симпозиуме (г. Татры), а его норвежские коллеги не раз приезжали с лекциями в Россию в рамках семинаров на заводах РУСАЛ, высших алюминиевых курсов и конференций «Алюминий Сибири».

В 1994 г. П.В. Поляков стал членом Международного общества TMS — «Минералы. Металлы. Материалы», и до 2000 г. ежегодно принимал участие в заседаниях, известных в мире как крупнейшие металлургические конференции, до сих пор проходящие ежегодно в разных городах США.

В 1991 г. был образован Научно-технологический центр (НТЦ) «Легкие металлы» с целью выполнения научно-прикладных исследований в области металлургии легких металлов. Петр

Васильевич стоял у истоков создания компании вместе с другими работниками и выпускниками профильных кафедр Красноярского института цветных металлов. Близость компании к строящимся и развивающимся алюминиевым заводам Красноярского края сказалась на ориентации направления работы непосредственно в области металлургии алюминия, а тяга специалистов к совершенствованию металлургических процессов и поиску передовых технологий способствовала развитию деятельности компании в международном ключе, установлению сотрудничества с зарубежными партнерами.

Опыт, полученный в ходе участия П.В. Полякова и специалистов НТЦ в зарубежных конференциях, был успешно применен для организации отраслевых мероприятий в России. В 1995 г. состоялась первая международная конференция «Алюминий Сибири», организаторами которой были НТЦ и КрАЗ, а Петр Васильевич стал бессменным председателем оргкомитета. В 2009 г. вследствие трансформации конференции и ее объединения с конференциями «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» и «Золото Сибири» состоялись первый конгресс и выставка «Цветные металлы и минералы». Таким образом, под председательством Петра Васильевича конгресс проходит в г. Красноярске на протяжении 12 лет. В 1998 г. П.В. Поляков и НТЦ «Легкие металлы» организовали Высшие российские алюминиевые курсы для обучения специалистов отечественных металлургических предприятий (по аналогии с норвежскими курсами, которые курировал проф. Ойя) и за 21 год провели 11 мероприятий.

Кроме этого, П.В. Поляков читал лекции, посвященные основам металлургии алюминия и передовым технологиям производства, непосредственно на алюминиевых заводах: Кандалакшском (КАЗ), Надвоицком (НАЗ), Братском (БрАЗ), Саяногорском (САЗ), Красноярском (КрАЗ), Иркутском (ИркАЗ в Шелехове), которые впоследствии вошли в состав ОК РУСАЛ.

Петр Васильевич является инициатором установления научных связей с российскими вузами. При его участии Красноярский институт цветных металлов наладил сотрудничество с металлургическими кафедрами МГУ (г. Москва), Институтом высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Санкт-Петербургским горным университетом, Иркутским национальным исследовательским техническим университетом. Эти вузы неоднократно принимали учеников П.В. Полякова для защиты кандидатских и докторских диссертаций, совместно работали в рамках научных грантов и пр.

Одним из основных научных направлений работы П.В. Полякова является создание инертного (нерасходуемого) анода для получения алюминия электролизом, что актуально и сегодня. Эту идею еще с 1996 г. он начал разрабатывать совместно с Витторио де Нора — выдающимся изобретателем и лауреатом Нобелевской премии, работавшим в компании Moltech, Швейцария. В дальнейшем этой работе поспособствовало знакомство с проф. Тонстэдом — автором монографии «Инертные аноды для алюминиевого электролизера». И до настоящего времени работы в этой области проводились П.В. Поляковым и его учениками совместно с компанией РУСАЛ.

В мире известны также такие направления и идеи, разработанные П.В. Поляковым, как: рассмотрение алюминиевого электролизера как диссипативной системы, т.е. объекта, обладающего качествами живого существа; концепция «ванна мечты» — технологически и экологически совершенный электролизер, обеспечивающий получение алюминия с минимальной себестоимостью. С лекциями по этим тематикам он посещал зарубежные вузы Индии, США, Китая (Центральный южный университет, Харбинский университет, Шэньянский университет) и компании: Emirates Global Aluminium (ОАЭ), Alro (Румыния), Alcoa (США).

За многолетнюю профессиональную деятельность П.В. Поляков побывал на крупнейших мировых алюминиевых предприятиях и видел «становление и развитие» таких компаний, как Alcoa (заводы в США и завод Baie-Comeau в Канаде), Century Aluminium (заводы Ravenswood и Hawesville в США), Elkem (Норвегия) и Hydro Aluminium (заводы Sunndal и Karmoy в Норвегии, завод Žiar nad Hronom в Словакии), Trimet (завод Voerde, Германия), Kaiser (завод Innwerk в Мюнхене и заводы в Дюссельдорфе и под Венецией), завод Lanzhou Aluminum Co. и Ganzhou Aluminum Co., Ltd. (Китай), Emirates Global Aluminium (ОАЭ), Alro (Румыния), Казахстанский электролизный завод (г. Павлодар, Казахстан).

П.В. Поляков входит в состав диссертационного совета Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск). Под его руководством подготовлено более 350 квалифицированных инженеров и защищено 22 кандидатских и 3 докторских диссертаций. Его ученики занимают ведущие

должности в алюминиевых компаниях России и мира (РУСАЛ, Emirates Global Aluminium), в политических и общественных организациях.

На протяжении многих лет Петр Васильевич Поляков является членом редколлегий журналов «Известия вузов. Цветная металлургия» и «Расплавы».

Он — автор 250 публикаций в российских и международных рецензируемых журналах и более 180 изобретений и патентов. По сей день он занимает должность профессора на кафедре металлургии цветных металлов в Сибирском федеральном университете (СФУ), читает лекции студентам, является научным руководителем у аспирантов, продолжает организовывать семинар П.В. Полякова, еженедельно проходящий на кафедре на протяжении порядка 40 лет (проведено 1193 семинара).

Петр Васильевич владеет несколькими иностранными языками. Переведенные им книги «Катоды алюминиевого электролизера», «Реакционная способность анодов» и «Неравновесная термодинамика для инженеров» (2 издания) изданы на русском языке. Он сам является автором нескольких монографий, последние из которых «Жизнь алюминиевого электролизера как диссипативной системы», «Глинозем и его поведение в алюминиевых электролизерах».

Главный девиз Петра Васильевича по жизни — «Спокойствие, борьба и любовь», которому он следует в научной деятельности и в личной жизни. Петр Васильевич имеет большую дружную семью — у него есть жена, дети, шесть внуков и одна правнучка.

Коллектив Института цветных металлов СФУ, члены редколлегии журнала «Известия вузов. Цветная металлургия», сотрудники ООО «Легкие металлы», многочисленные друзья и коллеги сердечно поздравляют Петра Васильевича с юбилеем! Искренние пожелания здоровья, жизненных сил и энергии, творческих успехов и благополучия!