Известия вузов Журнал издается с 1958 г. Выходит 6 раз в год ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Спецвыпуск

Учредители

ФГОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ЗАО «Калвис» (издатель)

Журнал включен в систему РИНЦ и Перечень ВАК периодических научно-технических изданий, рекомендуемых для публикации диссертаций на соискание ученой степени, а также переводится американским издательством «Аллертон Пресс»

Адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС, редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия» (корп. 4г, оф. 203)

Тел. / факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: http://www.nmt.misis.ru http://www.kalvis.ru

Ведущие редакторы А.А. Кудинова, О.В. Соснина

Дизайн и верстка Е.А. Легкая

Свидетельство о регистрации № 015842 от 13.03.1997 г. Перерегистрация 30.12.2005 г.

ПИ № ФС77-22637

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 7,75 Подписано в печать 15.06.2015 г. Отпечатано в типографии ИД ООО «Роликс», г. Москва

, НИТУ «МИСиС», ЗАО «Калвис», 2000 г.

- © «Известия вузов. Цветная металлургия», МИСиС, ЗАО «Калвис», 2000 г.
- © «Известия вузов. Цветная металлургия», 2015 г.

2015

Главный редактор

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Заместитель главного редактора

Игнаткина В.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва)

Редакционная коллегия

Алкацев М.И. – докт. техн. наук, проф., СКГМИ (ГТУ) (г. Владикавказ) Арутюнов В.А. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Вольдман Г.М. – докт. хим. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва) Галкин С.П. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Горячев Б.Е. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Гречников Ф.В. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., СГАУ (г. Самара) Деев В.Б. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Денисов В.М. – докт. хим. наук, проф., СФУ (г. Красноярск) Дробот Д.В. – докт. хим. наук, проф., МГУТХТ (МИТХТ) (г. Москва) Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, проф., ИВТЭ УрО РАН (г. Екатеринбург) Золоторевский В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Ильин А.А. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф., МАТИ–РГТУ (г. Москва) Лебедев В.А. – докт. хим. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург) Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Мальцев В.В. – канд. техн. наук, НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург) Медведев А.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ (г. Екатеринбург) Немчинова Н.В. – докт. техн. наук, проф., ИрГТУ (г. Иркутск) Поляков П.В. – докт. хим. наук, проф., СФУ (г. Красноярск) Рычков В.Н. – докт. хим. наук, проф., УрФУ (г. Екатеринбург) Салихов З.Г. – докт. техн. наук, проф., ИПУ РАН (г. Москва) Сборщиков Г.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Сизяков В.М. – докт. техн. наук, проф., НМСУ «Горный» (г. Санкт-Петербург) Стрижко Л.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Федоров А.Н. – канд. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Чекмарев А.М. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., РХТУ (г. Москва) Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, НИТУ «МИСиС» (г. Москва) Louzguine D.V. - Prof., Dr., Tohoku Univ. (Japan) McCloskey J.W. - Prof., Dr., Center of Advanced Mineral and Metallurgical Processing Montana Tech. (USA) Oye H.A. - Prof., Dr., Norw. Univ. of Sci. and Technol., Trondheim (Norway) Sadoway D. - Prof., Dr., Massachusetts Inst. of Technol., Boston (USA) Verhaege M. - Prof., Dr., Univ. of Gent (Belgium) Yerokhin A.L. - Prof., Dr., Univ. of Sheffield (United Kingdom) Zouboulis A.I. - Prof., Dr., Aristotle Univ. of Thessaloniki (Greece)

СОДЕРЖАНИЕ

3 Набойченко С.С. УрФУ и УГМК – многолетний союз ученых и производственников

Металлургия цветных металлов

- 5 Барашев А.Р., Колмачихин Б.В., Мамяченков С.В. Опытно-промышленные испытания технологии переработки кадмийсодержащего вторичного сырья
- 8 Колмачихин Б.В., Жуков В.П. Моделирование и возможные пути совершенствования процесса отстаивания расплава после плавки в печи с погружной фурмой
- 12 Паньшин А.М., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Рогожников Д.А.

Исследование кинетических закономерностей перехода примесей в раствор при серно-кислотном выщелачивании цинксодержащего промпродукта двухстадийного вельцевания цинковых кеков. Часть І. Кинетика выщелачивания индивидуальных модельных оксидов

17 Паньшин А.М., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Куленова Н.А.

Исследование кинетических закономерностей перехода примесей в раствор при серно-кислотном выщелачивании цинксодержащего промпродукта двухстадийного вельцевания цинковых кеков. Часть II. Закономерности серно-кислотного выщелачивания промышленных образцов прокаленного вельц-оксида цинкового производства

21 Письмак В.Н., Логинова И.В. Получение активного оксида алюминия и низкоплавкого электролита

26 Рогожников Д.А., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. Кинетические закономерности азотно-кислотного выщелачивания многокомпонентных сульфидных промпродуктов

Металлургия редких и благородных металлов

- 30 Лебедев В.А., Бабин А.В., Николаев А.Ю., Лукинских А.В., Мухмадеев Ф.Ф., Шунин В.А., Лебедь А.Б. Анодные процессы при извлечении теллура из оксигалогенидных расплавов
- 35 Лобанов В.Г., Агеев Н.Г., Меньщиков В.А., Набиуллин Ф.М., Начаров В.Б.
 Плавка гравитационных концентратов на внутренний коллектор

Обработка металлов давлением

40 Мальцева Л.А., Левина А.В., Тюшляева Д.С., Третникова М.П., Мальцев В.А. Проволока из высокопрочных коррозионно-стойких сталей для композиционных материалов с матрицей из алюминиевых сплавов

46 Шимов Г.В., Ковин Д.С. Остаточные напряжения в медных и латунных трубах после волочения

Металловедение и термическая обработка

- 50 Илларионов А.Г., Оленева О.А., Илларионова С.М., Карабаналов М.С. Формирование структуры, химического и фазового составов в соединении из коррозионно-стойких сплавов
- 57 Чикова О.А., Цепелев В.С., Вьюхин В.В., Шмакова К.Ю. Кинематическая вязкость жидких высокоэнтропийных сплавов Cu–Sn–In–Bi–Pb

Хроника

61 Увековечение памяти ученого-металлурга В.И. Смирнова

CONTENTS

3 Naboichenko S.S.

Ural Federal University and Ural Mining and Metallurgical Company – Long-Term Alliance of Scientists and Manufacturers

Metallurgy of Nonferrous Metals

- 5 Barashev A.R., Kolmachikhin B.V., Mamyachenkov S.V. Pilot Scale Tests for Technology of Treatment of Cadmium Containing Secondary Raw Materials
- 8 Kolmachikhin B.V., Zhukov V.P. Simulation and Possible Ways for Sedimentation Process Improvement after Smelting in Furnace with Immersion Lance
- 12 Panshin A.M., Anisimova O.S., Mamyachenkov S.V., Rogozhnikov D.A. Investigation of Kinetics of Residual Elements Transitions into Melt under Sulphuric Acid Leaching of Zinc Containing Middling Products of Two Stages Waelz Process of Zinc Cakes. Part I. Leaching Kinetics
- of Individual Pattern Oxides **17 Panshin A.M., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S.,** Kulenova N.A.

Investigation of Kinetics of Residual Elements Transitions into Melt under Sulphuric Acid Leaching of Zinc Containing Middling Products of Two Stages Waelz Process of Zink Cakes. Part II. Conformity of Sulphuric Acid Leaching of Industrial Samples of Calcined Waelz Oxide of Zinc Production

21 Pismak V.N., Loginova I.V.

Obtaining Active Oxide Alumina and Low-melting Electrolyte

26 Rogozhnikov D.A., Mamyachenkov S.V., Anisimova O.S. Kinetics of Nitric-Acid Leaching of Multicomponent Sulfide Middling Products

Metallurgy of Rare and Preciosus Metals

- 30 Lebedev V.A., Babin A.V., Nikolayev A.Yu., Lukinskikh A.V., Mukhmadeev F.F., Shunin V.A., Lebed A.B. Anodic Processes under Extraction Tellurium from Oxihalide Melts
- 35 Lobanov V.G., Ageev N.G., Menshchikov V.A., Nabiullin F.M., Nacharov V.B. Concentrating Smelting of Gravity Concentrate

Pressure Treatment of Metals

- 40 Maltseva L.A., Levina A.V., Tyushlyaeva D.S., Tretnikova M.P., Maltsev V.A. Wire from High-strength Noncorrosive Steels for Composite Materials with Die from Aluminum Alloys
- 46 Shimov G.V., Kovin D.S. Residual Stresses in Copper and Brass Pipes after Drawing

Metal Science and Heat Treatment

- 50 Illarionov A.G., Oleneva O.A., Illarionova S.M., Karabanalov M.S. Structure Formation, Chemical and Phase Composition in Compound from Noncorrosive Alloys
- 57 Chikova O.A., Tsepelev V.S., Vyukhin V.V., Shmakova K.Yu. Kinetic Viscosity of Molten High Entropy Alloys Cu–Sn–In–Bi–Pb

Chronicle

61 Immortalization of the Memory of Scientist-Metallurgist V.I. Smirnov

УрФУ И УГМК – МНОГОЛЕТНИЙ СОЮЗ УЧЕНЫХ И ПРОИЗВОДСТВЕННИКОВ

Становление отечественной цветной металлургии началось на Урале. Именно здесь в 1922 г. было восстановлено производство меди на Калатинском (впоследствии — Кировградском) заводе при участии инженера В.И. Смирнова — выпускника Петроградского горного института, который возглавил медеплавильный цех — основной на предприятии. Позднее он участвовал в пуске Карабашского медеплавильного завода, а в 1930 г. организовал кафедру металлургии тяжелых цветных металлов (МТЦМ) в Уральском политехническом институте (УПИ).

В довоенные годы на Урале построены заводы по производству меди (Пышминский медеэлектролитный, Красноуральский, Медногорский, Среднеуральский), никеля (Уфалейский, Режевской, Южно-Уральский), а также Челябинский цинковый завод, опыт которых использован при проектировании и эксплуатации новых мощных предприятий (комбинат «Североникель», ГМК «Норильский никель», Балхашский, Джезказганский медеплавильные комбинаты, Усть-Каменогорский свинцово-цинковый комбинат).

Выпускники кафедры металлургии тяжелых цветных металлов работали на этих заводах, часть из них стали директорами и главными инженерами, а выпускник 1959 г. В.А. Дурасов — министром цветной металлургии СССР. Все годы существования кафедры МТЦМ ее сотрудники активно взаимодействовали с заводами цветной металлургии (исследования по тематике, консультации, экспертиза проектной документации, чтение лекций на предприятиях).

В годы перестройки рухнуло организационнотехническое единство предприятий цветной металлургии, которые столкнулись с неожиданными проблемами: падением спроса на цветные металлы, диктатом энергетических и транспортных монополий, проблемами поставки кокса, оторванностью горно-добывающих предприятий. Как следствие, сократились разведывательные работы, возросли масштабы бартера меди и, особенно, вывоза вторичного сырья.

Благодаря организационному таланту и авторитету А.А. Козицына (в те годы директора комбината «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.) удалось сплотить другие медеплавильные заводы и в 1999 г. создать Уральскую горно-металлургическую компанию (УГМК), которая системно и комплексно развивала производственные связи. К настоящему времени УГМК остается ведущим отечественным холдингом цветной металлургии, не только наращивая выпуск товарной продукции, свои активы, но и осуществляя непрерывную их модернизацию, в том числе за счет приобретения новых технологий и оборудования.

Очевидно, что реализация подобного маршрута усилила спрос на целевую подготовку кадров и научное обеспечение запросов существующего производства (в структуре УГМК появились институт «Уралмеханобр», конструкторское бюро, отдел стратегического планирования в содружестве с профильными вузами и колледжами).

Многие годы поставщиком инженерных кадров и соавтором выполняемых исследований являлись кафедры Уральского государственного технического университета — УГТУ—УПИ (ныне УрФУ — Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина). Однако эффективность этого сотрудничества осложнялась ведомственными барьерами и разными каналами финансирования. И все же в его недрах постепенно формировался новый подход к подготовке кад-





ров: представительство УГТУ-УПИ, договоренность о строительстве его филиала на площадке предприятия, а затем и прообраза технического университета, официальное открытие которого состоялось в 2013 г. По сути его целью являлась не только подготовка рабочих, но и переподготовка инженерно-технических кадров. Он стал аналогом существовавшего в структуре Минцветмета СССР Всесоюзного института повышения квалификации (г. Свердловск). Создание на базе УГМК учебного заведения нового типа с современным учебно-методическим обеспечением позволило реализовать единую вертикаль «рабочие кадры — специалисты среднего и высшего образования». Последнее стало возможно благодаря юридически оформленным отношениям между УрФУ и УГМК.

Однако, чтобы стать полноценным университетом, необходима организация в нем системных научных исследований. И вот — открытие универсального лабораторного комплекса, оснащенного самым современным оборудованием двойного предназначения: и для учебных, и для исследовательских целей.

Одновременно шла подготовка преподавательских кадров из числа авторитетных специалистов УГМК. За последние 10—15 лет при поддержке кафедр УрФУ ими защищено около 15 кандидатских и 5 докторских диссертаций.

Значительно расширились и возможности кафедр УрФУ для подготовки бакалавров, магистров, аспирантов и проведения научных исследований совместно с 8 организуемыми новыми кафедрами.

Перспективно и дальнейшее развитие научного сектора — в частности, создание целевых лабораторий, например по математическому моделированию технологических процессов, экономической оценке новых разработок при обязательной подпитке результатами фундаментальных работ по линии содружества с вузами и академическими институтами, а также ввод опытно-промышленного участка по отработке пирометаллургических технологий и созданию опытных образцов уникального оборудования, приспособлений и схем автоматизации, где и студенчество будет приобретать конкретные навыки.

Мы уверены, что прогрессивная программа научно-кадрового обеспечения деятельности УГМК и УрФУ позволит не только улучшить качество подготовки специалистов, но и укрепить конкурентные преимущества производства. Данная программа является реальной реакцией на положения нового Федерального закона «Об образовании в Российской Федерации», а также хорошим примером для других отечественных холдингов в части сотрудничества «бизнес—образование». Уместно и государственным, и областным структурам власти изыскать возможность финансовой поддержки подобных проектов, поскольку в конечном счете это способствует усилению экономической мощи региона и обеспечению достойной жизни новых поколений.

> С.С. Набойченко — проф., чл.-кор. РАН, зав. кафедрой МТЦМ УрФУ

УДК 691.175 : 579.222.2(075) **DOI** 10.17073/0021-3438-2015-1s-5-7

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КАДМИЙСОДЕРЖАЩЕГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

© 2015 г. А.Р. Барашев, Б.В. Колмачихин, С.В. Мамяченков

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

Проведены испытания технологии переработки набивки отрицательной ламели щелочных батарей с использованием органических растворителей, в ходе которых были достигнуты степень перехода кадмия в раствор около 97 % (при этом зафиксирована высокая чистота растворов, а следовательно, и качество конечного продукта) и степень регенерации растворителя на уровне 98 %. Сквозное извлечение кадмия по схеме составило 96–97 %. Предложены варианты повышения этого показателя. Испытания проводились на опытном участке предприятия ОАО «Уралэлектромедь» (Свердловская обл., г. Верхняя Пышма).

Ключевые слова: Ni-Cd-батареи, органический растворитель, отрицательные ламели, щелочные аккумуляторы, рециклинг.

There were conducted tests of processing practice relating to padding of negative charged bar of alkaline battery, with the use of organic solvents, during which were attained level of cadmium's transfer into solution up to 97 % (by doing so was established high purity of solution, and consequently end product quality) and solvent regeneration level was 98 %. Throughout recovery of cadmium for whole technology was 96-97 %. There were offered options of enhancement. Tests were conducted at test field of enterprise OJSK «Uralelectromed» (Sverdlovsk region).

Keywords: Ni-Cd batteries, organic solvent, negative charged bars, alkaline batteries, recycling.

Введение

Около 80 % производимого в мире кадмия используется в Ni—Cd-аккумуляторах [1]. Проблема их переработки с получением товарного продукта становится все более острой по мере увеличения масштабов производства и расширения сфер применения батарей данного типа (в настоящий момент это в основном тяжелая промышленность и военная техника).

В мировой практике известны несколько подходов к переработке кадмийсодержащей набивки отрицательных ламелей Ni—Cd-батарей.

Серно-кислотное выщелачивание [2]. Основными его преимуществами являются сравнительно высокая скорость процесса и использование недорогого реагента — серной кислоты. В качестве недостатков отмечаются неселективное растворение (железо переходит в раствор вместе с кадмием) и низкая степень регенерации кислоты после цикла выщелачивания.

Соляно-кислое выщелачивание [3] применяется

чаще для переработки никель-металлгидридных батарей, однако предпринимались попытки переработки и никель-кадмиевых аккумуляторов. Преимущества — высокая скорость процесса и возможность эффективного селективного осаждения металлов из раствора, недостатки — дорогостоящий и сложный в регенерации растворитель (соляная кислота).

Хлорирование батарей газообразным хлором или соляной кислотой с возгонкой хлорида кадмия при t = 960 °C [4]. Основное преимущество — получение кадмия высокой чистоты (более 99,95 %). Однако главной проблемой метода является высокая опасность условий труда. Кроме того, технология требует сложного аппаратурного оформления.

Вакуумная дистилляция [5]. Результаты показали, что процесс дистилляции возможен при температуре свыше 700 °С. При ее увеличении до 1100 °С время переработки снижается до 2 ч при извлечении

Барашев А.Р. – ассистент кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: a.r.barashev@urfu.ru. Колмачихин Б.В. – аспирант той же кафедры. E-mail: wolfhein.tail@gmail.com. Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: svmamyachenkov@ya.ru. кадмия в возгоны 99,99 %. Однако себестоимость данного метода и применение высоких температур делают его неконкурентоспособным.

Попытки вышелачивания с использованием органических реагентов также предпринимались, в частности исследователями в Индии, однако примеров успешно испытанных в полупромышленных либо промышленных масштабах технологий пока не было найдено.

Общей проблемой всех применяемых на сегодня в промышленном масштабе методов является образование побочных продуктов и газов, нуждающихся в дополнительной очистке [6, 7].

В настоящей работе предложена технология переработки никель-кадмиевых отработанных аккумуляторов с использованием органического растворителя — этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA). Преимуществами ее применения являются высокая степень извлечения кадмия, высокий уровень регенерации растворителя и максимально замкнутый цикл без сброса отходов производства.

Описание технологии

Основными операциями гидрометаллургического метода переработки Cd-содержащих ламелей щелочных аккумуляторов в растворе комплексообразующего реагента являются:

- приготовление раствора;
- щелочное выщелачивание Сd-содержащего сырья;
- осаждение EDTA;
- гидролитическое осаждение гидроксида кадмия.

Более подробная технологическая схема этой технологии приведена на рисунке. Основным оборудованием для ее осуществления являются два реактора объемом 250 дм³ и один — 450 дм³ для проведения щелочного выщелачивания, регенерации EDTA и осаждения Cd(OH)₂.

Щелочное выщелачивание осуществляется в реакторах с подводом щелочного раствора из бакамерника. Процесс протекает при перемешивании с частотой вращения мешалки 200 об/мин.

Осаждение EDTA происходит при помощи серной кислоты в реакторе с интенсивным перемешиванием (250—300 об/мин) в течение 2—3 ч.

Осаждение гидроксида кадмия ведется в реакторе, в который закачивается раствор едкого натра до достижения pH = 12, при перемешивании (300 об/мин). Продолжительность процесса составляет 2—3 ч.



Технологическая схема процесса переработки Cd-содержащих ламелей шелочных аккумуляторов в растворе комплексообразующего реагента

Технологические показатели и состав продуктов

За время испытаний было переработано порядка 1500 кг кадмийсодержащего сырья и получено около 200 кг гидроксида кадмия и 1200 кг железного кека. Все анализы промежуточных растворов и продуктов проводились в центральной заводской лаборатории и аналитической лаборатории ИЦ ОАО «Уралэлектромедь» (Свердловская обл., г. Верхняя Пышма).

Основные технологические параметры процесса приведены ниже:

Показатель рН раствора Трилона Б
перед выщелачиванием7—8
Объем раствора 1 операции, дм ³ 150–200
Расход NaOH (583,2 г/дм ³) для приготовления Трилона Б из EDTA, дм ³ 8—10
Масса осадка выщелачивания, кг15—20
Расход концентрированной H ₂ SO ₄ для осаждения EDTA, дм ³
Масса ЕDTA, кг12

В таблице приведены составы получаемых в ходе переработки продуктов и полупродуктов. Из ее данных видно, что конечный раствор содержит, г/дм³: Cd — 0,88, Fe — 0,001, Ni — 0,01. Высокое содержание кадмия (на уровне 0,9 г/дм³) связано с проскоком Cd(OH)₂ через фильтровальную ткань и может быть уменьшено. Подбор оптимальной ткани для фильтрации такого типа осадка, безусловно, приведет к снижению в нем концентрации кадмия примерно на 10—15 мг/дм³.

Подвергая раствор после осаждения гидроксида кадмия выпариванию в печи кипящего слоя, можно получить технический сульфат натрия, потенциальным покупателем которого могут быть заводы по производству никеля, применяющие его в качестве сульфатизатора при плавке окисленной никелевой руды. А полученный в ходе выпарки конденсат будет использован для приготовления раствора для новой операции выщелачивания. Выпаривание раствора с получением Na₂SO₄ является наиболее затратной операцией в предлагаемой схеме, но зато обеспечит экологическую чистоту данной технологии.

По итогам проведенных испытаний были достигнуты следующие показатели:

 на стадии выщелачивания степень перехода кадмия в раствор находится на уровне 96 %, при

Составы основных продуктов и полупродуктов

		Влаж-		
Продукт	Cd	Fe	Ni	ность, %
Фильтрат, г/дм ³				
1-го цикла	21,3	<0,001	0,0086	
4-го цикла	39,3	<0,005	0,0091	
Fe-кек, %				20-25
1-го цикла	0,29	57,5-59,6	0,45	
4-го цикла	0,39	57,5-59,6	0,45	
Промывные воды,				
г/дм ³	12,84	< 0,002	< 0,0065	
EDTA, %				40-47
1-го цикла	6,45	0,03	0,02	
4-го цикла	7,39	0,03	0,02	
Cd(OH) ₂ ·H ₂ O, %				55-65
1-го цикла	70,4	0,083	0,47	
4-го цикла	80,4	0,03	0,23	
Фильтрат стадии осаж-				
дения $Cd(OH)_2$, г/дм ³				
1-го цикла	0,88	0,001	0,01	
4-го цикла	0,69	0,002	0,002	
* У влажных продуктов	приво,	дится соста	в по-сух	ому.

этом удалось достичь высокой чистоты растворов, что в конечном итоге позволило получить продукт высокого качества;

 при осаждении EDTA из раствора степень регенерации составила около 98 %;

— при осаждении гидроксида кадмия извлечение Cd из раствора было равным 99,7 %.

В целом общее извлечение кадмия соответствует 96—97 %, и повысить его можно путем противоточного двухстадийного выщелачивания.

Заключение

Таким образом, полученные результаты опытнопромышленных испытаний подтверждают возможность эффективной и комплексной переработки кадмийсодержащих ламелей щелочных аккумуляторов в растворе комплексообразующего реагента EDTA.

Основными направлениями дальнейшей работы являются:

 повышение комплексности (получение товарного железного скрапа, переработка отрицательных ламелей аккумуляторов);

 – оптимизация процесса фильтрации (подбор оптимальной фильтроткани, испытания фильтров иных типов).

Литература

- Morrow H. Cadmium markets and trends // UNEP Chemicals Edited Proceedings: Fourth Inter. Cadmium Conf. London, Sept. 2005.
- Pietrelli L., Bellomo B., Fontana D., Montereali M. // Waste Management. 2005. Vol. 25, № 2. P. 221.
- Fernandes A., Afonso J.C., Dutra A.J. // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 133, № 2. P. 37.
- Pat. 5407463 (US). Recovery of Cd and Ni from batteries / J. Van Erkel (Nederlands Organisatie Voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek). 1992.
- Espinosa D.C.R., Tenorio J.A.S. // J. Power Sources. 2006. № 157. P. 600.
- 6. Pat. 4.401.463 (Sweden) For farande for atervinningav metal erurskrotfran nickel-kadmium-ackumulatorer (Способ извлечения металлов из скрапа никель-кадмиевых аккумуляторов.) / A.L. Melin, V.H.F. Svensson. 1992.
- Pat. 5199975 (US). Method for processing used battery Onowe Masaharu (Метод переработки использованных аккумуляторов) / Gunjishima Hisashi, Tanaka Junichiro. 1993.

УДК 669.2/.8.041 **DOI** 10.17073/0021-3438-2015-1s-8-11

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОТСТАИВАНИЯ РАСПЛАВА ПОСЛЕ ПЛАВКИ В ПЕЧИ С ПОГРУЖНОЙ ФУРМОЙ

© 2015 г. Б.В. Колмачихин, В.П. Жуков

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

В ходе эксплуатации на Карабашском медеплавильном заводе (Челябинская обл.) агрегата с погружной фурмой производства компании «Ausmelt» (Австралия) были выявлены некоторые параметры работы комплекса плавильной печи и печи-отстойника, которые нуждаются в оптимизации, так как применяемые изначально режимы не обеспечивают максимальной эффективности работы. В наибольшей степени это относится к фазе отстаивания расплава после плавки. Изза специфики аппаратурного оформления завода и состава сырья использование опыта других предприятий напрямую является затруднительным. В данной статье проведен анализ существующих работ в этой области для поиска путей повышения эффективности разделения шлака и штейна и предложен метод математического моделирования процесса отстаивания расплава в печи-миксере на основе заводских данных.

Ключевые слова: TSL, отстаивание, разделение расплава, потери меди, моделирование.

On service Karabash copper plant (Chelyabinsk region), that equipped with furnace with Top Submerged Lance (TSL) of company «Ausmelt» (Australia) were discovered some parameters of the smelting process and electric furnace-bay, for which are required optimization, since applied initially regimes didn't assured maximum efficiency. Foremost it is related to the phase of melt settling after smelting. Owing to specific nature of plant hardware and raw materials composition, there is difficult use experience of other enterprise directly. In this work was made analysis of available experience in given area for the search of ways of efficiency increasing of matte and slag separation, and offered the method of mathematic simulation for process of settling of melt in holding furnace on the base of plant data.

Keywords: TSL, settling, slag and matte separation, copper losses, simulation.

Введение

Печи с погружной фурмой (TSL — Тор Submerged Lance) широко применяются в цветной металлургии. Агрегат данного типа с 2008 г. эксплуатируется в ЗАО «Карабашмедь» (Челябинская обл.). Изначально завод проектировался с расчетом на производительность в 75 тыс. т черновой меди в год при работе на концентрате с содержанием 17—19 % Си. Уже спустя 3 года после ввода печи TSL в эксплуатацию она была превышена, а дальнейшие планы включали наращивание производительности до 100 тыс. т и более черновой меди в год без значительных изменений в составе сырья. Агрегаты с погружной фурмой, как показывают примеры зарубежных предприятий (в частности, завода Тонлинг в китайской провинции Джинчанг [1]), обладают большими резервами производительности, для раскрытия которых не требуется конструктивного вмешательства в саму печь — достаточно увеличить степень обогащения и объем дутья. В отдельных случаях [2] применяется также дополнительная подтопка с использованием природного газа или мазута.

Однако при повышении производительности плавильной печи узким местом процесса становятся

Колмачихин Б.В. — аспирант кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: wolfhein.tail@gmail.com. Жуков В.П. — докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: zhukov.v.p@mail.ru. вспомогательные стадии, в первую очередь операция разделения расплава в печи-отстойнике. В мировой практике применяются отстойники двух основных типов — поворотные (RHF — Rotary Holding Furnace) и электрообогреваемые (именно такой агрегат установлен на китайском заводе Тонлинг).

В ЗАО «Карабашмедь» используется печь-отстойник, в которой происходит разделение шлака и штейна за счет разницы плотностей. Важными параметрами в данном процессе также являются вязкость шлака и время отстаивания, которое, в свою очередь, напрямую зависит от геометрического размера миксера и объема поступающей в него расплавленной массы.

По мере роста производительности плавильного агрегата сокращается продолжительность отстаивания и, как следствие, растет уровень механических потерь меди со шлаками, что в конечном счете приводит к повышению затрат на обеднение шлаков с получением оборотного концентрата и увеличению безвозвратных потерь меди в отвальных шлаках.

Цель настоящей работы — рассмотреть механизм потерь меди со шлаками в ходе отстаивания расплава и провести анализ возможных методов улучшения показателей этого процесса.

Моделирование процесса отстаивания

Состав концентрата (по основным компонентам) для плавки в печи TSL представлен ниже, мас.%:

Cu	
Zn	4,00
Fe	
S	
SiO ₂	5,00
CaO	1,00
Al ₂ O ₃	1,00
Pb	0,88
H ₂ O	
Проч	4,22

В течение 1 ч в печь поступает около 100 т концентрата, который плавится с образованием приблизительно 36 т штейна (содержащего 45—50 % меди) и 50 т шлака. Их плотности, согласно литературным



Схема отстаивания в печи-миксере

 $W_{\rm B}$ и $W_{\rm r}$ — вертикальная и горизонтальная составляющие скорости, $W_{\rm p}$ — результирующая скорость

источникам [3, 4] для штейнов и шлаков схожего состава, составляют 5700 и 3250 кг/м³ соответственно. Вязкость шлака, по данным [3, 5], принимается равной 0,45 Па·с.

На основе рассчитанных материального и теплового балансов, а также практических результатов работы металлургических предприятий была создана упрощенная модель отстаивания, в основе которой лежит закон Стокса, описывающий движение частицы заданной плотности через вязкую среду (см. рисунок).

Вертикальная и горизонтальная компоненты скорости частиц (м/с) находятся по следующим формулам:

$$W_{\rm B} = (\frac{1}{18}\,\mu)gd^2(p_2 - p_1),\tag{1}$$

где µ — вязкость шлака, Па·с; g = 9,8 м/с² — ускорение свободного падения, $p_2 - p_1$ — разность плотностей штейна и шлака, кг/м³; d — диаметр частицы, мм;

$$W_{\rm r} = v_{\rm M}/F,\tag{2}$$

где $v_{\rm M}$ — объем массы, поступающей в отстойник за единицу времени, м³/с; F — площадь сечения печи, м².

Данная модель позволяет рассчитать количество частиц штейна, включенных в шлаковую фазу, за произвольно выбранное время отстаивания.

Так как объектом исследования являются механические потери меди со шлаком, необходимо создать модель для представления сульфидных капель. На текущем этапе работы принималось, что все они, а также их агломераты имеют сферическую форму, а следовательно, их масса будет равна величине их диаметра в кубе, т.е. $m = d^3$. В ходе вычислительных экспериментов было установлено, что

Металлургия цветных металлов

Диаметр, мм	Количество, %	Массовая доля, %
0,02	10	0,002
0,07	20	0,136
0,2	40	6,353
0,4	20	25,412
0,7	10	68,097

Параметры сульфидных частиц

для поисковой стадии наиболее оптимальным количеством классов крупности частиц будет 5. Превышение этого числа не дает значимой прибавки к точности, усложняя вычисление, а его уменьшение приводит к резкому расхождению результатов с реальными данными.

Распределение сульфидных частиц по крупности соответствует закону Гаусса и приведено в таблице, где также указаны массовые доли частиц различных фракций.

Для численных экспериментов задавались производительностью плавильного агрегата по концентрату, равной 70—100 т/ч. В ходе исследований было сделано несколько выводов о работе отстойника.

1. Частицы, относящиеся к фракциям менее 0,1 мм, увлекаются со шлаком даже при наиболее благоприятных условиях отстаивания, однако потери меди с ними малы и даже в сочетании с химическими потерями не влияют на обеднение шлака.

2. Крупные сульфидные капли и их агломераты могут увлекаться шлаком с повышенной вязкостью (более 0,45 Па·с) и только при условии крайне малого времени отстаивания (менее 20 мин).

3. Наибольший интерес представляют сульфидные частицы средней крупности ($d = 0,1\div0,3$ мм). Эта фракция уже обладает достаточно значимой массовой долей (~6,4 %), но при этом она недостаточно тяжела для обеспечения высокой скорости оседания сквозь слой шлака. Потери частиц именно этой группы, возникающие и растущие по мере повышения производительности, приводят к необходимости дополнительной переработки шлаков.

При использовании имеющегося отстойника, вмещающего до 80 т расплава, предприятие при повышении производительности более 75 тыс. т по черновой меди в год (~80 т_{конц}/ч) вынуждено дополнительно обеднять шлаки с получением оборотного концентрата, что подтверждается и заводскими, и расчетными данными.

Возможные пути совершенствования процесса отстаивания расплава

Зарубежными исследователями, например [5, 6], предпринимались попытки снижения потерь со шлаками за счет химической модификации последних путем добавки кальциевых и алюминиевых флюсов. Результатом стало уменьшение вязкости шлаков до 0,3—0,35 Па·с. Однако значимого положительного эффекта это не дало — уровень потерь меди снизился на доли процента. Численный эксперимент на нашей модели также указывает на недостаточную эффективность метода снижения вязкости шлаков.

Еще одним вариантом решения этой проблемы является дополнительный подогрев отстойника за счет сжигания большего количества природного газа через горелку. Данный подход описан в работе [2], однако авторы не приводят точных зависимостей изменения плотности и вязкости шлака от температуры и/или количества подаваемого топлива, в связи с чем проанализировать его эффективность без «горячего» эксперимента не представляется возможным.

Альтернативным способом является замена типа агрегата отстаивания на электрообогреваемый. Как показывает практика китайских металлургов [1], такой отстойник обеспечивает достаточную эффективность для отстаивания расплава при производительности плавильной печи 200 тыс. т по черновой меди в год на концентрате, сходном по составу с карабашским. Однако у этого решения есть ряд недостатков: значительный расход дорогостоящей электроэнергии и, при эксплуатации его с высоким напряжением, малая продолжительность службы электродов (6-7 сут), что также повышает эксплуатационные затраты. А в условиях ЗАО «Карабашмедь» понадобится, кроме того, обеспечить необходимую инфраструктуру — токоподводы, крановое хозяйство, шлаковозы и пр.

Наиболее рациональным путем повышения эффективности отстаивания является использование отстойника большего объема, который обеспечит достаточную буферную емкость между плавильным агрегатом и конвертерами и создаст резерв для дальнейшего наращивания производительности. Интерес также представляют наработки компании «Xstrata» (Швейцария) на предприятии Mount Isa по повышению эффективности синхронизации работы плавильного агрегата с печью-отстойником [7], позволившие снизить потери меди со шлаками с 3 до 0,5 %.

Следует также отметить, что для анализа эффективности процессов перемешивания расплавов широко применяются методы вычислительной гидродинамики, что является перспективным направлением для дальнейших исследований. В частности, австралийским ученым из университета Swinburne была написана диссертационная работа о гидродинамическом моделировании печи AusIron [8] - варианта процесса плавки с погружной фурмой для черной металлургии, а группа специалистов компании «Outotec» рассматривала гидродинамическое моделирование процессов перемешивания для печи Ausmelt, работающей на первичном свинцовом сырье [9, 10]. Проведение подобных исследований позволяет подобрать оптимальный режим перемешивания для повышения эффективности процесса плавления и при этом прогнозировать влияние его изменения на стадию отстаивания.

Заключение

Предложенная модель процесса отстаивания расплава на основе закона Стокса позволяет получить результаты, расхождение которых с заводскими данными находится в пределах 15 %. Такая точность является достаточной для качественной оценки процесса и в дальнейшем может быть повышена за счет применения дополнительных инструментов моделирования — в частности, вычислительной гидродинамики на основе данных «холодных» экспериментов. Полученные результаты и изученные литературные данные указывают на малую эффективность применения химических методов для совершенствования процесса отстаивания и невозможность достижения необходимых для получения отвальных (не требующих обеднения) шлаков показателей при использовании имеющегося агрегата.

Литература

- Matusewicz R.W., Lin S.L. Large Scale Copper Smelting using Ausmelt TSL Technology at the Tongling Jinchang Smelter// Copper Proceedings. 2010. Vol. 3.
- Floyd J.M. Converting an Idea into at Worldwide Business Commercializing Smelting Technology // Metal. Mater. Trans. 2004.
- 3. *Марков Б.Л., Кирсанов А.А.* Физическое моделирование в металлургии. М.: Металлургия, 1984.
- Россинский Е.Е. Металлургические шлаки. М.: Металлургия, 1974.
- Herrera E.R., Mariscal L.L. Changes in the Isasmelt slag chemistry at Southern Peru Ilo Smelter // Copper Proceedings. 2010. Vol. 3.
- 6. *Mills K.C., Yuan L., Li Z.* A review of the factors affecting the thermophysical properties of silicate slags // High Temperature Materials and Processes. 2012. Vol. 31.
- 7. Pengfu Tan // JOM. 2011. Vol. 63, № 12. P. 51-57.
- Ihab El-Katatny. Flow Field Characterisation of AusIron Top Submerged Injection System. IRIS. AU. Swinburne University of Technology, 2006
- Liovic P., Rudman M., Liow J.L. // Appl. Mathem. Model. 2004. Vol. 26, № 2. P. 113–140
- Huda N., Naser J., Brooks G. et al. A Computational Fluid Dynamic Modelling study of slag fuming in Top Submerged Lance Smelting Furnace // World Congress on Engineering. London, UK, 2010.

УДК 669.334 DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-12-16

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПЕРЕХОДА ПРИМЕСЕЙ В РАСТВОР ПРИ СЕРНО-КИСЛОТНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО ПРОМПРОДУКТА ДВУХСТАДИЙНОГО ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ

Часть І. Кинетика выщелачивания индивидуальных модельных оксидов

© 2015 г. А.М. Паньшин, О.С. Анисимова, С.В. Мамяченков, Д.А. Рогожников

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

Выщелачиванием индивидуальных модельных оксидов железа, меди и свинца определены кинетические закономерности перехода примесей в раствор при выщелачивании прокаленного вельц-оксида цинкового производства. Выход примесей в раствор при выщелачивании модельных оксидов железа и меди ограничен индукционным периодом развития реакции, который связывают с избирательной адсорбцией протонов на поверхности оксида и отдельных активных центрах с последующей их диффузией в объем оксидной фазы. При степени извлечения α < 0,5 собственно химическое взаимодействие является наиболее медленной стадией, реакция протекает в кинетическом режиме.

Ключевые слова: двухстадийное вельцевание, выщелачивание, кинетика, лимитирующая стадия.

By means of leaching individual pattern oxide of iron, copper, and lead were determined kinetics of transfer of residual elements into melt under leaching of calcined Waelz-oxide of zinc production. Output of residual elements under leaching of pattern iron and copper oxides was limited by induction period of reaction propagation, that is connected with selective adsorption of protons on oxide surface, individual active sites with consequent its diffusion in the volume of oxide phase. At degree of extraction $\alpha < 0.5$ inherent chemical interactions is the slowest stage, reaction is occurred in kinetic regime.

Keywords: two-stage leaching, mechanism of dissolution, reaction products, diffusion control.

Введение

Использование технологии вельцевания для увеличения объемов рециклинга вторичных материалов и полупродуктов является перспективным направлением расширения сырьевой базы предприятий по производству цинка. Переработка пылей электродуговых печей вельцеванием обеспечивает комплексное использование сырья за счет разделения основных полезных компонентов пыли (цинка, свинца, железа, олова, меди) и обеспечивает существенный экологический эффект. Однако получаемые вельц-возгоны отличаются высоким содержанием галогенидов, что не позволяет использовать их в основном цикле цинкового производства [1]. Отдельная высокотемпературная прокалка хлорсодержащих возгонов (по существу — вторая стадия вельцевания) позволяет удалить из вельц-оксида до 70—90 % хлора и фтора, окислить сульфидную серу, органические продукты пиролиза кокса, ионы железа (II) до (III), металлические цинк и кадмий (увеличив тем самым их растворимость), мышьяк и сурьму до малорастворимых пентаоксидов, а также увеличить насыпную массу вельц-оксида с 0,97 до 1,5—1,7 кг/дм³.

Целью данной работы являлось определение кинетических параметров перехода в раствор примесей железа, меди, свинца, кальция при выщелачивании индивидуальных модельных оксидов.

Паньшин А.М. — докт. техн. наук, техн. директор УГМК-Холдинг (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, ул. Ленина, 1). Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Е-таil: svmamyachenkov@yandex.ru. Анисимова О.С. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: osanis@mail.ru. Рогожников Д.А. — канд. техн. наук, ст. преподаватель той же кафедры.

Экспериментальная часть

Основным объектом исследования кинетики выщелачивания промпродуктов цинкового производства являлся прокаленный вельц-оксид, полученный от вельцевания пыли электродуговых печей [1]. Его элементный состав представлен ниже, мас.%:

Zn	
Pb	2,96
Fe	4,06
Cu	
Ca	6,02
Mg	0,64
SiO ₂	2,14

Фазовым анализом определено присутствие ZnO, PbO, Fe_2O_3 , CuO, CuFeS₂ и CaS. Концентрация диоксида кремния, не превышающая 2 %, не позволяет обнаружить его данным методом. Такой сложный фазовый состав промпродукта требует предварительного изучения процесса выщелачивания его индивидуальных составляющих [2].

Кинетика растворения оксида цинка подробно изучена и описана в работе [3], где установлено, что механизм процесса зависит от величины pH, природы кислоты и состояния поверхности оксида цинка. Согласно данным [4] растворение ZnO протекает во внешнедиффузионной области: если концентрация $[H_2SO_4] < 30$ г/дм³, то скорость процесса лимитируется диффузией кислоты к поверхности твердой фазы, а при $[H_2SO_4] = 30+200$ г/дм³ лимитирующей стадией является диффузия продуктов реакции.

Растворение PbO и CaS в серной кислоте сопровождается образованием малорастворимых сульфатов PbSO₄ и CaSO₄, поэтому ионы кальция и свинца в растворе могут присутствовать в пределах растворимости их сульфатов $(5,0\cdot10^{-3}$ и $1,3\cdot10^{-4}$ моль/дм³ соответственно). Образование новой твердой фазы на поверхности частиц растворяющегося вельц-оксида позволяет предположить внутридиффузионный контроль этой стадии. В ходе расчета критериев Пиллинга—Бедвордса для сульфатов кальция и свинца получены значения $K_{\Pi-B} = 0,033$ и 2,09 соответственно.

Следовательно, сульфат кальция не образует на поверхности частиц вельц-оксида плотную пленку, и можно предположить переход CaSO₄ в раствор в виде новой мелкодисперсной твердой фазы, не провоцирующей внутреннюю диффузию.

Другая картина наблюдается в случае сульфата свинца, величина $K_{\Pi-B}$ которого указывает на явное формирование плотной пленки PbSO₄ на частицах вельц-оксида, а следовательно, торможение выщелачивания по внутридиффузионному механизму.

Растворение оксидов железа изучали на смеси модельных реактивных оксидов Fe_2O_3 и FeO марки XЧ в мольном соотношении 1 : 1, измельченных до крупности 80—100 мкм. Добавка оксида железа (II) обусловлена тем, что в реальных системах в растворе присутствуют ионы Fe(II) из ферритов, создающие окислительно-восстановительное равновесие. Концентрацию серной кислоты варьировали в пределах 0,5—1,0 М/дм³ (49—98 г/дм³). Выщелачивание проводили в термостатированном сосуде (t = 60 °C) при активаторном перемешивании. Отбор проб осуществляли через каждые 30 мин в течение 3 ч. Концентрации ионов Fe(II), Fe(III) и Fe_{общ} определяли трилонометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

Результаты выщелачивания оксидов железа приведены на рис. 1 в виде зависимостей извлечения $\alpha_{Fe(II)}$ и α_{Σ} от продолжительности процесса т. Изменение скорости растворения $d\alpha/d\tau$ во времени оценивали графическим дифференцированием.

Величину α рассчитывали как долю растворенного оксида в момент времени τ по формуле

$$\alpha = C_{\tau}/C_{\infty},$$

где C_{τ} — текущая концентрация ионов железа в растворе, C_{∞} — максимальная концентрация ионов железа в навеске.

Полученные кривые $\alpha - \tau$ (см. рис. 1) имеют S-образный вид, характерный для процессов, медленно протекающих в первоначальный (индукционный) период, затем проходящих через максимум и стабилизирующихся при достижении предельного извлечения. Такой вид зависимости (сигмоидальная форма) доли растворенного вещества от времени типичен для реакций, протекающих по топохимическому механизму [3]. При $\alpha < 0,5$ собственно химическое взаимодействие является наиболее медленной стадией, процесс происходит в кинетическом режиме.

Из экспериментальных данных $d\alpha/d\tau - \tau$ (см. рис. 1) видно, что скорость растворения смеси оксидов повышается по мере увеличения в растворе содержания ионов Fe²⁺: их максимумы соответствуют друг другу. Отсюда следует, что S-образный характер растворения связан с автокаталитическим эффектом ионов железа (II) [5].



Рис. 1. Зависимость доли растворенных в 1,0 М H_2SO_4 оксидов железа (1), выхода ионов Fe(II) (2) и скорости растворения (3) от продолжительности выщелачивания

Прохождение зависимости скорости растворения через максимум обусловлено уменьшением поверхности взаимодействия за счет сокращения объема растворяющихся частиц. В этом случае кинетические параметры процесса можно рассчитать по приближенной модели «сжимающейся сферы». Зависимость доли растворенного оксида от времени находят следующим образом. Если R_0 — радиус исходной частицы, ${}^4/_3 \pi R_0^3$ — ее первоначальный объем, то к моменту времени т ее радиус будет определяться как ($R_0 - x$), а объем — как ${}^4/_3 \pi (R_0 - x)^3$.

Доля растворенного оксида в этот момент будет равна

$$\alpha = \frac{4}{3}\pi R_0^3 - \frac{4}{3}\pi (R_0 - x)^3 = 1 - (1 - x/R_0)^3.$$
(1)

Если допустить, что уменьшение объема происходит с постоянной скоростью, то

$$x=K_i\tau,$$

где *K_i* — константа скорости растворения оксида. Тогда

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_i(\tau / R_0).$$
 (2)

Фактическая зависимость функции $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от времени (рис. 2) отвечает соотношению (2) только при $\alpha > 0,4$. Это запаздывание подтверждает представление о начальном растворении в отдельных активных центрах, что и обусловливает индукционный период. И лишь к моменту времени τ_i фронт растворения распространяется на всю поверхность растворяющихся частиц [6].

Основные кинетические параметры ($\tau_{0,5}$ — период полупревращения, т.е. время, в течение которого исходная масса вещества уменьшается вдвое (α = = 0,5); τ_i —индукционный период, K_i — константа скорости растворения), рассчитанные по уравнению (2), представлены в табл. 1. Из ее данных видно, что с увеличением концентрации кислоты уменьшается индукционный период и возрастает скорость растворения обоих оксидов.

Величина формального порядка реакции при растворении оксидных фаз железа в серной кислоте, по данным разных авторов [6—8], составляет 0,5—0,6 по ионам водорода при отсутствии в системе гидратообразования, окисления—восстановления и комплексообразования.

Полученные зависимости извлечения от времени в системе FeO—Fe₂O₃—H₂SO₄ (см. рис. 1, кр. *1* и *2*) линеаризируются в координатах lgC— τ , что соответствует первому порядку реакции и обусловлено, вероятно, окислительно-восстановительным равновесием Fe²⁺ \leftrightarrow Fe³⁺.

Экспериментальная зависимость скорости выщелачивания от концентрации кислоты и активностей ионов Fe(II) и Fe(III) проходит через максимум, что свидетельствует о наличии лимитирующей стадии в кинетической области превращения, т.е. контроль по реакции на поверхности раздела



Рис. 2. Скорость убыли объема частиц при растворении оксидов железа в серной кислоте с концентрацией 0,5 М (*1* и *3*) и 1,0 М (*2* и *4*)

Таблица 1

Основные кинетические параметры растворения смеси оксидов железа в серной кислоте при t = 60 °C

Оксид	[H ₂ SO ₄], М/дм ³	τ _i ±3, мин	τ _{0,5} ±2, мин	<i>K_i</i> ∙10 ⁶ , см/мин
FeO	0,5	32,5	87,3	9,76
FeO	1,0	28,3	74,8	12,25
Fe ₂ O ₃	0,5	93,4	205,5	4,12
Fe ₂ O ₃	1,0	88,7	181,2	6,23

оксид—электролит [9]. Это явление объясняют согласно гипотезе, что кинетика процесса лимитируется переходом протонов из раствора в оксид. Возможность такого электронно-протонного механизма подтверждают исследования электрохимических закономерностей на границе раздела фаз оксид—электролит [4, 10].

При растворении оксида меди в серной кислоте реакция также развивается по топохимическому механизму с образованием в качестве промежуточного продукта нестехиометрического оксида CuO_x , где x < 2, и формальный порядок реакции равен 1,0± ±0,1 [11].

В результате разложения неустойчивого промежуточного оксида CuO_x в растворе появляются ионы Cu(I) и Cu(II), а также металлическая медь, присутствие которой подтверждено рентгенофазовым анализом [2].

Вероятная схема превращений нестехиометрического оксида в серной кислоте приведена в [11] и выглядит следующим образом:

$$CuO_x + 2xH^+ = Cu^{2+} + xH_2O,$$
 (3)

$$CuO_x + 2xH^+ + \bar{e} = Cu^+ + xH_2O,$$
 (4)

$$2Cu^{+} = Cu^{0} + Cu^{2+}.$$
 (5)

Для определения кинетических закономерностей извлечения примеси ионов меди в цинковый электролит при выщелачивании прокаленного вельцоксида проводили исследование выщелачивания модельного оксида CuO в виде однородной фракции порошка (квалификации XЧ) с размером частиц $R_0 = 80$ ÷100 мкм в серной кислоте с концентрацией 0,5—1,0 М/дм³ при $t = 60\pm0.5$ °C. Для исключения формирования металлической фазы элементной меди в качестве окислителя вводили ионы Fe(III) в количестве 1,2·10⁻³моль/дм³ и проводили продувку кислородом воздуха. Перемешивание осуществляли в режиме, при котором частицы оксида меди постоянно находились во взвешенном состоянии.

Кинетику взаимодействия CuO с H₂SO₄ исследовали путем отбора проб фильтрата. Соотношение оксид : электролит задавалось по основной стехиометрической реакции

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$
 (6)

Концентрацию ионов меди (II) определяли трилонометрическим титрованием. Долю растворенного вещества вычисляли из соотношения

$$\alpha = M_{\rm Cu}^{2+}/M_{\infty},\tag{7}$$

где $M_{\rm Cu}^{2+}$ — масса иона меди в растворе в текущий момент времени, M_{∞} — масса меди в исходном оксиде для данного опыта.

В продуктах визуально была обнаружена мелкодисперсная металлическая медь, в связи с чем нерастворившуюся часть оксида отфильтровывали и анализировали рентгенографически.

Для оценки основных кинетических параметров строили кривые $\alpha - \tau$, графическим дифференцированием которых были получены зависимости $d\alpha/d\tau - \tau$ (рис. 3).

Положение максимума скорости растворения в зависимости от глубины превращения (α_{max}) определяли графически. Вычисление порядка реакции проводили по периоду полупревращения ($\tau_{0.5}$).

Константы скорости реакции растворения оксида меди при различных условиях находили как тангенс угла наклона кривой убыли исходного оксида в полулогарифмических координатах. Полученные данные представлены в табл. 2.



Рис. 3. Зависимость доли растворенного оксида меди (a) и скорости его растворения (δ) от времени

 $I - 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4, 2 - 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4, 3 - 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2, 4 - 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{3+}$

Металлургия цветных металлов

Таблица 2 Кинетические параметры растворения оксида меди в серной кислоте

[H ₂ SO ₄], М/дм ³	τ _{0,5} ±2, мин	α _{max}	$K_i \cdot 10^3$, мин ⁻¹
0,5	89,6	0,71	19,8
1,0	40,8	0,60	26,7
$1,0 + O_2$	52,5	0,64	24,3
$1,0 + Fe^{3+}$	59,0	0,65	24,2

Зависимость α — τ имеет сигмовидную форму (см. рис. 3, *a*), причем начальные участки кинетических кривых (для $\alpha < 0,5$) подчиняются экспоненциальному закону $e^{-K\tau n}$, где $n = 10 \div 12$ — формальный порядок реакции [10]. Это свидетельствует о протекании процесса по разветвленному цепному механизму, когда при адсорбции протонов на поверхности оксида с последующей диффузией их в объем оксидной фазы происходит инициация активных центров не только на поверхности раздела фаз оксид—электролит, но и перед фронтом реакции — в объеме оксида. Эти представления не противоречат полученным экспериментальным данным.

Сдвиг максимума скорости реакции $(d\alpha/d\tau)$ в зависимости от глубины ее превращения (α) свидетельствует о наличии на поверхности растворяющегося оксида промежуточного продукта — высшего нестехиометрического оксида CuO_x, скорость образования и распада которого лимитирует скорость всего процесса растворения [10—13].

Поскольку формирование CuO_x обусловлено выходом из оксида ионов меди (II), то введение в раствор окислителей (O₂, Fe³⁺), снижающих концентрацию Cu⁺, приводит к увеличению скорости растворения и подавляет формирование фазы мелкодисперсной металлической меди по реакции диспропорционирования (см. рис. 3, δ).

Присутствие ионов железа в реальных растворах выщелачивания прокаленного вельц-оксида обусловливает переход примеси ионов меди в раствор без побочных промежуточных продуктов и тем самым обеспечивает автокаталитический эффект (увеличение скорости выщелачивания примеси).

Выводы

1. Выход примесей в раствор при выщелачивании модельных оксидов железа и меди ограничен индукционным периодом развития реакции, который связывают с избирательной адсорбцией протонов на поверхности оксида и отдельных активных центрах с последующей диффузией их в объем оксидной фазы. При $\alpha < 0,5$ собственно химическое взаимодействие является наиболее медленной стадией, реакция протекает в кинетическом режиме.

2. Растворение соединений свинца и кальция в серной кислоте сопровождается образованием малорастворимых сульфатов $PbSO_4$ и $CaSO_4$, поэтому ионы кальция и свинца в растворе могут присутствовать в пределах растворимости их сульфатов $(5,0\cdot10^{-3}$ и $1,3\cdot10^{-4}$ моль/дм³ соответственно). Образование новой твердой фазы на поверхности частиц растворяющегося вельц-оксида позволяет предположить внутридиффузионный контроль этой стадии. Причем сопоставление величин критерия Пиллинг—Бедвордса для сульфатов кальция и свинца показало, что первый формируется в виде новой тонкодисперсной фазы в объеме раствора, тогда как свинцовые соединения создают плотную пленку на поверхности растворяющегося вельц-оксида.

Литература

- 1. *Паньшин А.М., Козлов П.А., Леонтьев Л.И.* и др. // Экология и пром-сть России. 2012. № 11. С. 4—6.
- 2. Паньшин А.М., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. // Цв. металлы. 2013. № 8. С. 51–55.
- Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974.
- 4. *Каковский И.А., Поташников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975.
- Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 11. С. 1790.
- Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Журн. прикл. химии. 1979. № 3. С. 508.
- Azuma R., Kamitani H. // Trans. Metall. Sok. AIAE. 1964. Vol. 230. P. 853.
- 8. *Горичев И.Г., Киприянов Н.А., Горшенева В.Ф.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, № 3. С. 611.
- 9. *Delmon B.* Introduction a la cineticue Heterogene. Paris.: Technip, 1969.
- 10. Луковцев П.Д. // Электрохимия. 1968. № 4. С. 379.
- 11. Шевелев Н.П., Горичев И.Г., Ключников Н.Г. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 9. С. 2370.
- 12. Горичев И.Г., Малов Л.В., Шевелев Н.П. // Журн. физ. химии. 1979. № 8. С. 1925.
- 13. Шевелев Н.П., Горичев И.Г., Ключников Н.Г. // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19, № 6. С. 1709.

УДК 669.334 DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-17-20

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПЕРЕХОДА ПРИМЕСЕЙ В РАСТВОР ПРИ СЕРНО-КИСЛОТНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО ПРОМПРОДУКТА ДВУХСТАДИЙНОГО ВЕЛЬЦЕВАНИЯ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ

Часть II. Закономерности серно-кислотного выщелачивания промышленных образцов прокаленного вельц-оксида цинкового производства

© 2015 г. А.М. Паньшин, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова, Н.А. Куленова

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

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

Определены кинетические закономерности процесса выщелачивания реального промышленного образца прокаленного вельц-оксида цинкового производства. Установлен механизм основной реакции. В процессе растворения частиц твердой фазы можно условно дифференцировать две стадии. В первоначальный момент времени реакция развивается во внешнедиффузионном режиме по топохимическому механизму. На втором этапе выщелачивания происходит изменение механизма процесса, о чем свидетельствует предельный характер зависимости извлечения цинка от времени, причиной которого является формирование на поверхности растворяющихся частиц продуктов реакции, образующих плохо проницаемые пленки. Лимитирующей стадией в этом случае является внутренняя диффузия.

Ключевые слова: выщелачивание, механизм растворения, продукты реакции, диффузионный контроль.

There was determined kinetics of leaching process for real industrial sample of calcined waelz-oxide of zinc production. There was established mechanism of the main reaction. The process of dissolution of solid phase particles could be arbitrary differentiated on two stages. In the initial point of time the reaction propagates in external diffusion regime on topochemical mechanism. On the second stage of leaching is occurred alteration of process' mechanism, as evidenced by marginal character of dependence of zinc extraction on time, reason of which is formation on the surface of dissolved particles reaction products, developing badly penetrable films. Limiting stage in this case is internal diffusion.

Keywords: leaching, dissolution mechanism, reaction products, diffusion control.

Введение

На основании химического и фазового составов цинксодержащих металлургических отходов обоснован принцип их рециклинга: разделение элементов оксидных систем в восстановительных условиях посредством дистилляции. Для реализации процесса наиболее удобны вращающиеся трубчатые печи (вельц-процесс), в которых можно легко контролировать температуру и обеспечить достаточно хороший контакт реагирующих фаз. В зависимости от количества восстановителя регулируется окислительновосстановительный потенциал газовой фазы.

Полученный в результате окислительной прокалки вельц-оксид по физическим свойствам и фазовому составу значительно отличается от вельц-возгонов, по-

Паньшин А.М. — докт.техн.наук, технический директор УГМК-Холдинг (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, ул. Ленина, 1). Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Е-mail: svmamyachenkov@yandex.ru. Анисимова О.С. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail:osanis@mail.ru Куленова Н.А. — докт. техн. наук, зав. кафедрой химии, металлургии и обогащения ВКГТУ (070004, Респ. Казахстан, ВКО, г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 19). Е-mail: NKulenova@ektu.kz. лучаемых по существующей технологии вельцевания, поэтому актуальной задачей является изучение кинетических характеристик и технологических особенностей процесса его серно-кислотного выщелачивания.

Цель настоящей работы — определить кинетические закономерности выщелачивания реального прокаленного вельц-оксида при изменении соотношения оксид : кислота, а также выяснить особенности поведения примесей железа и меди при увеличении рН электролита.

Экспериментальная часть

Технология получения, химический и фазовый составы вельц-оксида, полученного в результате окислительной прокалки, рассмотрены нами ранее и представлены в работах [1, 2].

Кинетику его взаимодействия с серной кислотой исследовали путем отбора проб фильтрата. Соотношение промпродукт : электролит задавалось по основной стехиометрической реакции

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O.$$

Условия экспериментов были следующими. Соотношение жидкое : твердое составляло 6 : 1 по массе, или 10 : 1 по объему. Мольное соотношение реагентов 1 : 1 соответствует стехиометрии основной реакции в 1-й и 2-й сериях опытов. В опытах первой группы начальная концентрация цинка в электролите равна нулю, а во второй и третьей она соответствует составу отработанного электролита (45 г/дм³ Zn²⁺). Кроме того, в третьей серии экспериментов концентрация кислоты задавалась с превышающим коэффициентом 1,2 по ионам водорода — с учетом параллельных реакций. Перемешивание осуществлялось в режиме, при котором частицы вельц-оксида постоянно находились во взвешенном состоянии. Реактор термостатирован при температуре 70 °С.

Концентрацию ионов цинка (II) определяли трилонометрическим титрованием. Долю растворенного вещества вычисляли из соотношения

$$\alpha = M_{\rm Zn}^{2+}/M_{\infty},$$

где $M_{\rm Zn}^{2+}$ — масса иона цинка в растворе в текущий момент времени, M_{∞} — масса цинка в исходном оксиде для данного опыта.

Для оценки основных кинетических параметров строили кривые $\alpha - \tau$ (рис. 1). Одновременно фиксировали изменение pH в течение времени τ (рис. 2) и накопление в растворе примесей железа и меди (рис. 3), концентрацию которых определяли атомно-адсорбционным методом.

Из представленных данных видно, что зависимость извлечения цинка от времени носит экспоненциальный характер (см. рис. 1): на начальном этапе (0—40 мин) до $\alpha = 0,5$ происходит практически линейный рост концентрации в растворе ионов цинка, соответствующий такому же быстрому увеличению значений pH (см. рис. 2). Можно предположить, что этот этап выщелачивания характеризует растворение основного количества оксидных фаз, при котором скорость процесса определяется внешней диффузией [3].

Лимитирование процесса диффузией ZnSO₄ обусловлено следующими факторами:

- большим различием коэффициентов диффузии $(D_{ZnSO_4}/D_{H_2SO_4} = 1/3);$
- уменьшением растворимости ZnSO₄ с ростом концентрации кислоты.

Осложнения такого типа характерны для процессов, в которых исходный реагент и продукт реакции резко различаются численными значениями коэффициентов диффузии (2,65·10⁻⁵ и 0,78·10⁻⁵ см²/с) [4—8].



Рис. 1. Зависимость извлечения Zn от условий выщелачивания Кривые *1*—*3* соответствуют сериям опытов, условия которых описаны в тексте



Рис. 2. Изменение pH раствора в ходе выщелачивания Кривые *1—3* соответствуют сериям опытов, условия которых описаны в тексте

Для выщелачивания оксида цинка теоретическая константа скорости растворения при T = 298 К, по данным авторов [9], составляет $1,2 \cdot 10^{-6}$ дм³/(см²·рад^{1/2}·c^{1/2}). Причины, объясняющие аномальную зависимость скорости растворения от содержания серной кислоты, связаны с концентрационной зависимостью коэффициента диффузии (величина *D* снижается), кинематической вяз-



Рис. 3. Изменение скорости выщелачивания вельц-оксида во времени

Кривые *1*—*3* соответствуют сериям опытов, условия которых описаны в тексте



Рис. 4. Изменение концентраций железа (*a*) и меди (*б*) во времени

Кривые *1*—*3* соответствуют сериям опытов, условия которых описаны в тексте

кости (v возрастает), а также степени диссоциации H_2SO_4 по первой ступени. Эти явления трудно количественно оценить при расчете экспериментальной константы скорости.

Кроме того, по мере накопления в растворе ионов цинка изменяются состав и структура поверхности реагирующих частиц. Механизм процесса представляется следующим. На контакте ZnO/H_2SO_4 послойно образуются твердые продукты $(Zn(OH)_2, ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2)$ из-за понижения кислотности в приграничном слое. Растворение этих фаз лимитируется внешней диффузией из-за высоких скоростей расхода кислоты на химическое взаимодействие. В области низкой кислотности (pH > > 2÷3) роль внутренней диффузии через слой твердых продуктов становится решающей.

При величине $\alpha > 0,5$ зависимость извлечения от времени приобретает предельный характер, что свидетельствует об изменении механизма процесса. Формирование продуктов растворения примесей также существенно сказывается на торможении суммарной реакции. При значении $\alpha > 0,5$ ($\tau > 60$ мин) завершается активный период растворения оксидов железа и меди. При снижении кислотности (pH = = 3÷4) к этому моменту времени (см. рис. 2) на поверхности растворяющихся частиц вельц-оксида формируются гидроксосульфатные и гидроксидные фазы железа (III). Наиболее вероятная лимитирующая стадия в этих условиях — внутренняя диффузия [3].

Изменение механизма процесса подтверждается изменением характера зависимости $d\alpha/d\tau - \tau$ при значениях $\alpha < 0.5$ и $\alpha > 0.5$ (рис. 3).

При графическом дифференцировании начального участка кривой $\alpha - \tau$ (см. рис. 1) при $\alpha < 0,5$ в течение 1-го часа выщелачивания получаем линейные зависимости $d\alpha/d\tau - \tau$, которые характерны для процессов, протекающих с внешнедиффузионным контролем. Дифференцирование предельных участков зависимости $\alpha - \tau$ при $\alpha > 0,5$ формирует параболические кривые с максимумом при $\tau = 60 \div 80$ мин и $\alpha = 0,7 \div 0,9$ (см. рис. 3). Экстремальный характер зависимости $d\alpha/d\tau - \tau$ обусловлен влиянием нескольких факторов на скорость выщелачивания:

 уменьшением поверхности частиц в соответствии с топохимическим механизмом процесса;

 увеличением доли внутридиффузионного торможения по мере накопления малорастворимых продуктов;

 нарастанием внешнедиффузионных ограничений, связанных с концентрационными зависимостями коэффициента диффузии (*D* снижается) и кинематической вязкости (v возрастает) раствора [9].

Таким образом, можно констатировать внешнедиффузионный контроль процесса на начальной стадии выщелачивания и смешанный (внешне- и внутридиффузионный) — в основном периоде процесса (при $\alpha > 0,5$).

Содержание ионов железа (суммарно Fe(II) и Fe(III)) в растворе достигает 400—480 мг/дм³, что соответствует извлечению 10—12 %. Такая концентрация наблюдается в первоначальный период выщелачивания при высокой кислотности среды (рис. 4, *a*). С ростом pH более 2 начинается формирование малорастворимых гидроксосульфатов Fe(III), за счет чего уменьшается количество примеси железа в растворе и снижается переход его в кек. Минимальное его содержание (до 100 мг_{Fe}/дм³) фиксируется при pH > 4, что обусловлено присутствием остаточного количества ионов железа (II). Таким образом, гидролитическая очистка фильтрата невозможна без окисления оставшейся примеси.

Переход в раствор примеси ионов меди происходит по механизму, изложенному ранее [2, 10-13]: зависимость концентрации во времени описывается сигмоидальными кривыми (см. рис. 4, б), имеющими индукционный период и предельный характер при высоких степенях извлечения. Накопление ионов меди в растворе достигает 600 мг/дм³, что соответствует извлечению 48-52 %, и существенно зависит от концентрации H₂SO₄. При стехиометрическом соотношении (серия опытов 2), когда практически вся кислота расходуется на основную реакцию с оксидом цинка, содержание меди минимально (до 100 мг/дм³, извлечение 8—10 %). При избытке H₂SO₄ (1,2 от стехиометрии, серия 3) в период, когда основная реакция уже осложнена наличием малорастворимых продуктов, концентрация меди достигает максимума, что негативно сказывается на качестве раствора выщелачивания. При достаточно высоком для примеси извлечении содержание ионов железа при высокой остаточной кислотности также не снижается, а значит, не достигаются условия гидролитической очистки.

Заключение

В результате экспериментального исследования кинетики процесса выщелачивания прокаленного вельц-оксида установлен механизм основной реакции, а именно: процесс растворения частиц твердой фазы можно условно дифференцировать на 2 стадии. В течение первых 30 мин до степени извлечения основного компонента $\alpha = 0,5$ реакция развивается во внешнедиффузионном режиме по топохимическому механизму. Снижение скорости растворения в этот период обусловлено только уменьшением объема частиц, а скорость реакции линейно зависит от времени.

На втором этапе выщелачивания (при α > 0,5) происходит изменение механизма процесса, о чем свидетельствуют как предельный характер зависимости извлечения от времени, так и экстремальный характер зависимости скорости реакции от времени. Причиной этого являются появление и накопление на поверхности растворяющихся частиц продуктов реакции, формирующих плохо проницаемые пленки, тормозящие растворение цинка. Лимитирующей стадией на этом этапе является внутренняя диффузия.

Выявлено, что расход кислоты, превышающий стехиометрическое соотношение по основной реакции, незначительно влияет на степень извлечения цинка, однако создает условия для перехода в раствор примесей. Высокая остаточная кислотность препятствует осаждению в кек гидроксоформ железа (III).

Литература

- 1. *Паньшин А.М., Козлов П.А., Леонтьев Л.И.* и др. // Экология и пром-сть России. 2012. № 11. С. 4—6.
- 2. Паньшин А.М., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Карелов С.В. // Цв. металлы. 2013. № 8. С. 51—55.
- Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974.
- Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 11. С. 1790.
- Горичев И.Г., Киприянов Н.А. // Журн. прикл. химии. 1979. № 3. С. 508.
- Azuma R., Kamitani H. // Trans. Metall. Sok. AIAE. 1964. Vol. 230. P. 853.
- 7. *Горичев И.Г., Киприянов Н.А., Горшенева В.Ф.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, № 3. С. 611
- Delmon B. Introduction a la cineticue Heterogene. Paris.: Technip, 1969.
- 9. *Каковский И.А., Поташников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975.
- 10. Луковцев П.Д. // Электрохимия. 1968. № 4. С. 379.
- 11. Шевелев Н.П., Горичев И.Г., Ключников Н.Г. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 9. С. 2370.
- 12. Горичев И.Г., Малов Л.В., Шевелев Н.П. // Журн. физ. химии. 1979. № 8. С. 1925.
- 13. Шевелев Н.П., Горичев И.Г., Ключников Н.Г. // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19, № 6. С. 1709.

УДК 621.771 **DOI** 10.17073/0021-3438-2015-1s-21-25

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И НИЗКОПЛАВКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

© 2015 г. В.Н. Письмак, И.В. Логинова

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

Изучена возможность получения активного оксида алюминия с развитой удельной поверхностью с использованием псевдобемита. Проведены испытания растворения данного продукта в низкоплавком электролите с дальнейшим использованием его при электролитическом получении алюминия. Для сравнения низкоплавкого и промышленного электролитов были применены различные современные физико-химические методы анализа. Показано, что низкоплавкий электролит имеет совершенно другое строение и состоит не из смеси фтористых солей, как искусственный электролит, а обладает ионным строением. Показана возможность проведения электрохимического получения алюминия при температуре 780 °C.

Ключевые слова: давсонит, псевдобемит, активный оксид алюминия, низкоплавкий электролит, электролиз.

There was examined a possibility of activated alumina obtaining with extended specific surface y using of pseudoboehmite. There were conducted tests of given product dissolution in low-melting electrolyte with furthering usage of it's at electrowinning of aluminum. For comparison of low-melting and commercial electrolyte were applied different modern physicochemical analysis methods. There was demonstrated that low-melting electrolyte has complete other constitution, and consist not from mix of fluorides as artificial electrolyte, but possessed of ionic constitution. There was demonstrated a possibility of electrochemical obtaining of aluminum at temperature 780 $^{\circ}C$

Keywords: dawsonite, pseudoboehmite, activated alumina, low-melting electrolyte, electrolysis.

Введение

В настоящее время большое значение для алюминиевых и глиноземных заводов имеет выпуск неметаллургического вида продукции, такого как псевдобемит [1], активный оксид алюминия (AOA) [2], низкоплавкий электролит [3]. Псевдобемит является метастабильной формой гидроксида алюминия, близкой по химическому составу и рентгеновским характеристикам к бемиту [1], и обладает достаточно развитой удельной поверхностью (до $300 \text{ m}^2/\text{r}$) [4]. Такие свойства дают возможность использования его в химической, нефтехимической, газоперерабатывающей, строительной и других отраслях промышленности [5].

Псевдобемит может являться исходной фазой для получения активного оксида алюминия, который в гранулированном виде используется в качестве осушителей (веществ, способных поглощать влагу, применяющихся для сушки газов, жидкостей и (реже) твердых тел) и является одним из важнейших твердых сорбентов.

Одной из основных целей исследования являлось изучение электролиза активного оксида алюминия в низкоплавком электролите состава NaAlF₄ с дальнейшим получением из него алюминия.

В настоящее время различные существующие способы получения псевдобемита являются дорогими, сложными, требуют труднодоступного сырья, больших временных ресурсов, и их сложно реализовать на отечественных глиноземных заводах.

Исходными продуктами для получения псевдобемита, а в дальнейшем и низкоплавкого электролита, служит гидроалюмокарбонат натрия — давсонит (Na₂O·Al₂O₃·2CO₂·2H₂O), который был приготовлен в лаборатории при определенных условиях. Из ли-

Письмак В.Н. — канд. техн. наук, ст. преподаватель кафедры металлургии легких металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-48-77. E-mail: wnp80@mail.ru. **Логинова И.В.** — канд. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: loginova_irina@mail.ru. тературных источников известно, что это соединение может образовываться в промышленных условиях при карбонизации алюминатного раствора в ее конечной стадии [6]. Данные наблюдения легли в основу исследований по искусственному получению давсонита в лабораторных условиях. Было установлено, что взаимодействие в водных растворах гидроксида алюминия с бикарбонатами щелочных металлов при повышенных температурах в водной среде может протекать по следующей реакции:

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaHCO_3 =$$

= Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O. (1)

Образование давсонита может осуществляться также при взаимодействии корунда с раствором бикарбоната натрия:

$$Al_2O_3 + 2NaHCO_3 + H_2O =$$

= Na_2O · Al_2O_3 · 2CO_2 · 2H_2O. (2)

Целью настоящей работы было изучение кинетики этих процессов в автоклавных условиях.

Методика проведения эксперимента

Бикарбонатные растворы готовились из химически чистых веществ. Для искусственного получения гидроалюмокарбоната натрия в лабораторных условиях использован промышленный гидроксид алюминия, получаемый на заводах ОАО «СУАЛ» — «БАЗ-СУАЛ» (г. Краснотурьинск) и «УАЗ-СУАЛ» (г. Каменск-Уральский). Навески гидроксида дозировались на раствор бикарбоната натрия. Затем пульпа обрабатывалась в автоклавах из нержавеющей стали с рабочей емкостью 100 мл при различных температурах. Перемешивание осуществлялось вращением автоклавов со скоростью 60 об/мин. Температура в термостате поддерживалась терморегулирующим устройством. После окончания опыта и быстрого охлаждения автоклавов в холодной воде до 25-30°С твердая фаза отделялась под вакуумом на воронке Бюхнера и подвергалась промывке горячей дистиллированной водой.

Процесс автоклавной обработки проводился при различных концентрациях бикарбоната натрия и температурах процесса. Кинетика взаимодействия гидроксида алюминия и корунда с бикарбонатным раствором исследована в температурных интервалах 160—200 °C и 180—220 °C соответственно при концентрации NaHCO₃ = 150 и 200 г/л, Ж : T = 10 : 1.

Результаты эксперимента

Эксперименты показали, что гидраргиллит энергично взаимодействует с водным раствором бикарбоната натрия при $t = 160 \div 190$ °С. При повышении температуры процесс интенсифицируется. При образовании давсонита из корунда при t < 190 °С скорость процесса определяется закономерностями химической кинетики ($E_a = 76,45$ кДж/моль), а при t > 200 °С процесс идет в диффузионном режиме ($E_a = 11,63$ кДж/моль).

Выход давсонита растет при увеличении концентрации NaHCO₃ в растворе до 150 г/л, что можно объяснить более полной карбонизацией процесса благодаря повышенному содержанию CO₂ в автоклавах. Однако дальнейшее увеличение концентрации бикарбоната натрия несколько снижает выход годного продукта, так как его плотность возрастает и диффузионные процессы в нем замедляются. В результате был получен давсонит следующего химического состава, мас.%: Na₂O – 20,4, Al₂O₃ – 36,7, CO₂ – 29,4, H₂O – 13,3.

Известно, что в природных условиях химическая реакция гидротермального разложения давсонита [7] протекает медленно:

$$(Na, K)_2 O \cdot Al_2 O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 2H_2 O =$$

= 2AlO(OH) + 2(Na, K)HCO₃ + (n - 2)H₂O. (3)

Эта закономерность была положена в основу экспериментального исследования разложения давсонита в воде в автоклавных условиях в интервале $t = 130 \div 180$ °C и при различной продолжительности процесса. Опыты были проведены с целью доказательства получения в данных условиях псевдобемита волокнистой структуры.



Известия вузов. Цветная металлургия • Спецвыпуск • 2015





Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения полученного образца псевдобемита при разных увеличениях



Рис. 3. Форма частиц глинозема
 a – AOA (1) и промышленный оксид алюминия (2)
 δ – увеличенное изображение AOA

Рентгенограмма (рис. 1) полученного гидроксида алюминия соответствует бемиту, а смещение пика в область 6,4—6,8 Å свидетельствует о структуре псевдобемита [8].

Также были сделаны микрофотографии гидроксида алюминия на электронно-растровом микроскопе (рис. 2), свидетельствующие о том, что получен высокодисперсный продукт с поперечным размером частиц 2—4 мкм и удельной поверхностью до 300 м²/г. Частицы образуют агрегаты цепочечной и сетчатой форм.

После обжига псевдобемита в предварительно прокаленном алундовом тигле при температуре 550 °C в течение 4 ч был получен активный оксид алюминия.

Как видно из рис. 3, образец АОА (поз. 1) не имеет выраженной кристаллической структуры, как промышленный глинозем (поз. 2), используемый в дальнейшем для электролитического получения из него алюминия на существующих предприятиях. Удельная поверхность АОА, определенная методом БЭТ, составляет 280—300 м²/г [9].

На следующем этапе экспериментов была изучена кинетика растворения обычного промышленного глинозема (ОАО «СУАЛ-УАЗ) и АОА в легкоплавком электролите. В качестве последнего использовался расплав NaAlF₄ с криолитовым отношением 1, который был получен также из давсонита после его обработки разбавленной плавиковой кислотой. Его отличием от существующего в настоящий момент в промышленности является низкая температура плавления (734 °С), что позволяет вести процесс электролиза при $t = 750 \div 780$ °C. На практике промышленный электролит представляет собой смесь фтористого алюминия и фтористого натрия с различным криолитовым отношением, а его температура плавления в присутствии различных фтористых солей составляет ~960 °С.

Нами была изучена возможность получения NaAlF₄ не как смеси солей, а в виде ионной моносоли. Давсонит обрабатывали в лабораторных условиях разбавленной плавиковой кислотой с протеканием следующей химической реакции:

$$Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2CO_{2} \cdot 2H_{2}O + 8HF_{(pa36)} =$$

= 2NaAlF₄ + 2CO₂ + 6H₂O. (4)

ИК-спектрограмма тетрафторалюмината натрия приведена на рис. 4. Пик $v = 407,03 \text{ см}^{-1}$ отвечает валентным симметричным колебаниям связей Al—F, а 571,94 см⁻¹ указывает на присутствие полосы по-

глощения, соответствующей валентным асимметричным колебаниям F—Na—F. Положение полосы поглощения с максимумом 644,41 см⁻¹ говорит о наличии деформационных колебаний ионных связей [AlF₄]⁻ и Na⁺.

Представленные данные подтверждают ионный характер полученной соли. Для более точной проверки ионного строения NaAlF₄ были проведены рентгеновский и химический анализы этого продукта. Установлено, что образец однофазный и содержит, мас.%: Na — 18, Al — 20, F — 60, а также малые количества калия и кислорода.

Для определения точного химического состава были сняты изображения в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности образца. На рис. 5 показано распределение основных элементов Na, Al и F в NaAlF₄ по зерну и их совмещение.

Полученные данные свидетельствуют об однородности соединения тетрофторалюмината натрия.

Для сравнения анализу подвергли искусственный криолит марки ЧДА. По его результатам выявлено, что этот образец имеет разнородную структуру и неравномерное распределение кристаллов различной формы.

На рис. 6 наблюдаются участки, обогащенные фтористым натрием (поз. 1) и фтористым алюминием (поз. 2). Это свидетельствует о том, что искусственный криолит представляет собой смесь этих солей в определенных пропорциях, которые характеризуются криолитовым отношением. Химический состав данного соединения, по результатам анализа, следующий, мас.%: Na — 32,5, Al — 13, F — 54.

Проведен термографический анализ полученной соли. На кривой DTA (рис. 7) наблюдаются небольшие тепловые эффекты вблизи 200 °C (удаление влаги) и 502 °C, а также эндотермический — при 700 °C, связанный с началом плавления материала. При *t* = = 735 °C происходит полное расплавление соли.

В заключение были проведены опыты по низкотемпературному электролизу алюминия в расплаве на основе полученной фтористой соли, а также на смеси данной соли с эквимольными количествами NaF и AlF₃. В расплав добавляли до 5 мас.% LiF и 4 мас.% Al₂O₃. Процесс проводили при t = 750÷ ÷780 °C. Анодная плотность тока составляла 0,8 A/см², катодная — 0,6 A/см². С повышением напряжения на ячейке до 4—5 В производили загрузку порции глинозема (рис. 8).

В ходе экспериментов был получен выход по току 78 %. Такое низкое его значение можно объяснить



Рис. 4. ИК-спектрограмма полученного тетрафторалюмината натрия



Рис. 5. Распределение основных элементов Na, Al и F в NaAlF₄ по зерну



Рис. 6. Распределение основных элементов Na, Al и F в криолите

1-участки, обогащенные фтористым натрием

2 – участки, обогащенные фтористым алюминием

малым межполюсным расстоянием (1—2 см), что приводит к сильной циркуляции электролита и повышению окисления металла анодными газами. Результаты свидетельствуют о возможности ведения интенсивного низкотемпературного электролиза с анодной плотностью тока, близкой к реализуемой на современных промышленных электролизерах.

Таким образом, предполагается, что из части заводского гидроксида алюминия будут получены новые товарные продукты в виде псевдобеми-



Рис. 7. Результаты термического анализа полученной соли NaAlF₄



Рис. 8. Напряжение на ячейке во время электролиза в расплаве электролита $NaAlF_4 + 4 mac.\% Al_2O_3 c KO = 1$

та, активного оксида алюминия и низкоплавкого электролита. Чтобы не увеличивать количество потребляемого боксита, предлагается применять более прогрессивные методы разложения щелочноалюминатных растворов, позволяющие увеличить выход глинозема (см., например, [11, 12]). Производство этих продуктов позволит существенно повысить рентабельность глиноземных предприятий.

Выводы

1. Разработана технология получения гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, заключающаяся в автоклавной обработке давсонита водой при температуре 180 °С. Предложен способ приготовления активного оксида алюминия путем обжига псевдобемита при t = 550 °С. Получен низкоплавкий электролит состава NaAlF₄ при разложении давсонита слабоконцентрированной плавиковой кислотой.

2. Различными физико-химическими методами (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы) исследованы фазовый состав и свойства полученных продуктов. Результаты показывают, что полученные псевдобемит и АОА по своим химическим и физическим свойствам близки к аналогам, используемым в качестве катализаторов, сорбентов и осушителей. 3. Показана принципиальная возможность ведения стабильного электролиза в низкотемпературном электролите на основе полученной легкоплавкой соли NaAlF₄ и активного оксида алюминия.

Литература

- Guzman J.J., Contreras C.A., Sugita S. // Light Metals. 1995. P. 135–141.
- Мухленов И.П., Добкина Е.И. Технология катализаторов. 3-е изд., перераб. / Под ред. И.П. Мухленова. Л.: Химия, 1989.
- 3. *Письмак В.Н., Лебедев В.А., Николаев А.Ю.* // Цв. металлы. 2007. № 4. С. 85—86.
- Шморгуненко Н.С., Левицкий Э.А., Загороднюк С.В. // Химия и технология глинозема: Тр. IV Всесоюз. совещ. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1971. С. 335—338.
- Козлова Е.Г., Емельянов Ю.И., Красий Б.В., Марышев В.Б. // Сб. матер. 3-го Междунар. форума «Топливно-энергетический комплекс России: Региональные аспекты». СПб, 2003. С. 191–193.
- Смирнов М.Н., Лобанова Е.В. Образование гидроалюмокарбоната натрия в гидротермальных условиях при взаимодействии гидраргиллита с бикарбонатом натрия. Л.: Химия, 1976.
- 7. Липин В.А., Шабалина О.А., Данилов В.И., Липин А.Б. // Цв. металлы. 1999. № 12. С. 55—58.
- Матвеев В.А. Физико-химические и технологические основы повышения эффективности комплексной переработки нефелинсодержащего сырья кислотными способами: Дис. ... докт. техн. наук. Апатиты: ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2009.
- Письмак В.Н., Лебедев В.А., Логинова И.В., Николаев А.Ю. // Приоритетные направления развития науки и технологий: Сб. науч. тр. Тула: ТулГУ, 2011. С. 206—208.
- Тупицын А.А. Развитие и применение методов физико-химического моделирования природных и технологических процессов: Дис. ... докт. хим. наук. Иркутск: Ин-т геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 2011.
- Пат. 2361815 (РФ). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, М.Н. Овчинникова. 2009.
- Пат. 2483025 (РФ). Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, А.А. Шопперт. 2013.

УДК 669.334 DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-26-29

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЗОТНО-КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СУЛЬФИДНЫХ ПРОМПРОДУКТОВ

© 2015 г. Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова

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

Проведены исследования по изучению кинетических закономерностей азотно-кислотного выщелачивания многокомпонентных сульфидных промпродуктов с применением математических методов. Получены кинетические характеристики основных сульфидных минералов изучаемого сырья, подтверждающие, что скорость процесса лимитируется группой кинетических стадий.

Ключевые слова: азотно-кислотное выщелачивание, сульфидный промпродукт, кинетика процесса.

There were conducted investigations on research of kinetics of nitric acid leaching of multicomponent sulfide middling products with using of mathematical methods. There were received kinetic characteristics of main sulfide materials of studied raw materials, confirming that process speed is simulated by group of kinetic stages.

Keywords: nitric acid leaching, sulfide middling products, kinetic of the process.

Введение

В последние десятилетия в структуре добываемого полиметаллического сырья произошел значительный сдвиг в сторону увеличения доли труднообогатимой руды в общем объеме производства. Отсюда возникают серьезные трудности, обусловленные усложнением и удорожанием технологий переработки сырья, снижением качества получаемых при обогащении концентратов, увеличением потерь ценных компонентов с различными отвальными хвостами и низкосортными промпродуктами [1, 2]. В связи с этим очевидно появление проблем, связанных с накоплением и дальнейшей утилизацией подобных некондиционных сырьевых ресурсов.

Представляется весьма актуальным поиск технологий переработки подобного сырья, отвечающих современным требованиям ведения технологических процессов, с целью вовлечения содержащих ценные компоненты промпродуктов в цикл производства для повышения экономических показателей [3—5]. Целью данной работы являлась оценка кинетических закономерностей азотно-кислотного выщелачивания сульфидных промпродуктов с использованием математических методов.

Методика исследований

Математическая модель процесса предполагает некоторые упрощения и допущения относительно протекающих при азотно-кислотном выщелачивании многокомпонентного сульфидного сырья химических реакций. При построении математической модели были заданы следующие условия:

а) твердый материал (сульфид металла), представленный в мелкодисперсном виде (-0,74 мкм), состоит из сферических частиц одинакового радиуса;

б) каждая частица состоит из индивидуального вещества и реагирует независимо от остальных;

Рогожников Д.А. — канд. техн. наук, научный сотрудник кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: darogozhnikov@yandex.ru. Мамяченков С.В. — докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: svmamyachenkov@ya.ru. Анисимова О.С. — канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: osanis@mail.ru. в) на поверхности каждой частицы протекают следующие реакции:

$$CuFeS_2 + 8HNO_3 =$$

= CuSO₄ + FeSO₄ + 4NO + 4NO₂ + 4H₂O, (1)

$$ZnS + 8HNO_3 = ZnSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O_4$$
 (2)

$$2FeS_2 + 8HNO_3 = Fe_2(SO_4)_3 + S^0 + 8NO + 4H_2O;$$
(3)

г) интенсивное перемешивание раствора, осуществляемое как при помощи магнитной мешалки, так и за счет выделяющихся газов, обуславливает развитую реакционную поверхность, а следовательно, диффузионные затруднения невелики и в целом имеет место кинетический характер процесса.

Принимая во внимание, что один из реагентов представляет собой твердую фазу, а другой (азотная кислота) находится в растворе, и реакция между ними происходит на границе раздела фаз, скорость реакций (1)—(3) может быть описана следующим образом:

$$V_i = k_{xi} C_{\rm HNO_3}^{n_i}, \tag{4}$$

где $V_i = dx/(S \cdot dt)$ — скорость реакции, моль/(мм²·мин); k_{xi} — константы скорости химических реакций (1)—(3); C_{HNO_3} — концентрация азотной кислоты, моль/дм³; n_i — порядки реакций; S — площадь реакционной поверхности, мм².

Величину *S* можно связать с дисперсностью частиц и количеством твердого реагента (халькопирита, пирита, сфалерита) с помощью следующих соотношений:

$$S = S_m N, \tag{5}$$

$$N = \frac{V}{V_m} = \frac{m_{\rm TB} / \rho_{\rm TB}}{(4/3)\pi r^3},$$
 (6)

где S_m — площадь реакционной поверхности одной частицы, мм²; N — количество частиц, участвующих в реакции; V_m — объем одной частицы, мм³; $m_{\rm TB}$ — ее масса, г; r — радиус, мм; $\rho_{\rm TB}$ — плотность, г/мм³.

Для радиуса реагирующей частицы получим

$$r = \left(\frac{3}{4\pi}V_{m}\right)^{1/3} = \left(\frac{3}{4\pi}\frac{V}{N}\right)^{1/3} = \left(\frac{3}{4\pi}\frac{m_{\rm TB}}{N}\right)^{1/3} = \left(\frac{3}{4\pi}\frac{m_{\rm TB}}{M_{\rm TB}}\rho_{\rm TB}N\right)^{1/3},$$
 (7)

где *n*_{тв} — количество вещества, моль; *M*_{тв} — молярная масса вещества, г/моль.

Связь площади реакционной поверхности с ко-

личеством прореагировавшего вещества выразим следующим образом:

$$S = N_i^{1/3} (4\pi)^{1/3} (3M_i/\rho_i)^{2/3} (n_{0_{\rm TB}} - x)^{2/3}, \qquad (8)$$

$$k_{fi} = N_i^{1/3} (4\pi)^{1/3} (3M_i/\rho_i)^{2/3}, \qquad (9)$$

где k_{fi} — геометрическая постоянная, которая зависит от плотности, формы, молярной массы, дисперсности; n_0 — исходное количество сульфида металла, x — количество прореагировавшего вещества, моль [6].

Подставляя уравнение (8) в (4), получим

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{k_{fi}k_{xi}}{V_{\text{lig}}^{n_i}} (n_{0i} - x_i)^{2/3} n_{\text{HNO}_3}^{n_i},$$
(10)

где n_{0i} — исходные количества твердых реагентов, моль; V_{lig} — объем жидкого в пульпе, мм³.

Результаты и их обсуждение

Зная зависимость количества прореагировавшего вещества от концентрации кислоты, численным дифференцированием экспериментальных данных химического анализа проб, отобранных в течение опыта, рассчитаны удельные скорости процессов растворения сульфидов металлов (рис. 1) [7, 8].

При концентрации азотной кислоты около 3,3 моль/дм³ происходит резкое изменение характера зависимости $V-C_{\rm HNO_3}$, а также порядка реакции по растворителю, что свидетельствует о смене режима процесса с кинетического на диффузионный.

В диапазоне $C_{\rm HNO_3} = 3,5 \div 4,5$ моль/дм³ скорость процесса не зависит от концентрации кислоты до определенного значения, а затем заметно снижается. Вероятно, это связано с тем, что на начальном этапе реакция является необратимой, а в дальнейшем, по достижении определенной величины $C_{\rm HNO_3}$, на кинетику процесса оказывает влияние близость системы к состоянию равновесия либо уменьшение размеров твердых частиц промпродукта.

В таблице представлены рассчитанные скорости (V/S) и концентрации азотной кислоты во временном интервале 20—120 мин для всех проведенных в разных условиях (соотношениях Ж : Т и $V_{\rm HNO3}/V_{\rm H2O}$) экспериментов [9]. Для построения необходимых кривых рассчитаны основные параметры (x_1-x_3 — количества прореагировавшего вещества и V_1-V_3 — скорости процессов) в различных временных диапазонах.



Рис. 1. Зависимости скорости реакции (*a*) и удельной скорости (*б*) растворения сульфидов металлов от концентрации азотной кислоты *I* – CuFeS₂, *2* – ZnS, *3* – FeS₂



Рис. 2. Зависимость логарифма удельной скорости растворения сульфидов металлов от логарифма концентрации азотной кислоты



Рис. 3. Зависимость удельной скорости растворения сульфидов металлов от концентрации азотной кислоты Точки — опытные данные,

линии — расчет по формально-кинетическому уравнению (11)

Ж:Т	$V_{\rm HNO_3}/V_{\rm H_2O}$	$C_{ m HNO_3},$ моль/дм ³	$x_1,$ ммоль	<i>V</i> ₁ / <i>S</i> , ммоль/мин	<i>х</i> ₂ , ммоль	<i>V</i> ₂ / <i>S</i> , ммоль/мин	<i>х</i> ₃ , ммоль	<i>V</i> ₃ / <i>S</i> , ммоль/мин
9:1	60/120	2,6	13	3,3	16	4,7	43	9,0
7:1	60/80	3,1	12	3,9	15	5,5	38	10,6
5:1	60/40	3,8	12	4,5	13	6,7	27	16,3
9:1	80/100	3,8	12	3,7	15	5,0	34	11,7
7:1	80/60	4,8	12	4,5	15	5,8	32	14,0
9:1	100/80	5,2	12	3,9	15	5,5	33	12,0
5:1	80/20	6,0	11	5,6	11	8,3	26	18,2
7:1	100/40	6,5	12	5,4	15	6,7	28	14,9
5:1	100/0	8,4	9	6,5	10	9,6	26	18,3

Расчетные значения параметров для определения кинетических характеристик

Прологарифмировав уравнение (10), графическим методом были определены значения порядков реакций и констант скорости процессов азотно-кислотного растворения сульфидов металлов (рис. 2). Точки на графике удовлетворительно описываются прямыми линиями. Величина *n* типична для кинетического режима процесса. Получены близкие значения порядков реакций: $n_{\text{CuFeS}_2} = 0.54$, $n_{\text{ZnS}} = 0.53$, $n_{\text{FeS}_2} = 0.54$, что было ожидаемо, так как

халькопирит, сфалерит и пирит обладают схожими свойствами, а следовательно, и схожими механизмами реакций с азотной кислотой. Вычислены константы скорости реакций: $k_{CuFeS_2} = \exp 0,68 = 2$, $k_{ZnS} = \exp 1,03 = 2,8$ и $k_{FeS_2} = \exp 1,78 = 5,9$.

Используя полученные значения *n* и *k*, рассчитали возможные скорости процессов (1)—(3) по формально-кинетическому уравнению [10]

$$V_i = k_i C_{\rm HNO_3}^{n_i}.$$
 (11)

Представленное на рис. 3 сравнение рассчитанных значений с экспериментальными данными из таблицы свидетельствует о сопоставимости полученных результатов.

Выводы

1. Предложена математическая модель кинетики азотно-кислотного выщелачивания многокомпонентных сульфидных промпродуктов, согласно которой на кинетику процесса оказывают влияние следующие факторы:

- природа выщелачиваемого сульфида;
- концентрация азотной кислоты;
- площадь поверхности твердого сульфида;
- приближение системы к равновесию при насыщении жидкой фазы продуктами реакции.

2. Численным дифференцированием экспериментальных данных химического анализа, полученных методом отбора проб, рассчитаны скорости процессов растворения сульфидов металлов. Установлена зависимость общей (dx/dt) и удельной $(dx/(n^{2/3} \cdot dt))$ скоростей от концентрации азотной кислоты.

3. Частные порядки реакций взаимодействия пирита, халькопирита и сфалерита с азотной кислотой сопоставимы: n = 0,5. Константы скорости процессов растворения составили: $k_{\text{FeS}_2} = 5,9$, $k_{\text{CuFeS}_2} = 2,0$, $k_{\text{ZnS}} = 2,8$. Эти данные указывают на то, что скорость процесса лимитируется группой кинетических стадий.

Литература

- 1. Козырев В.С. // Цв. металлы. 1991. № 12. С. 16-19.
- Болатбаев К.Н. // Пром-сть Казахстана. 2001. № 10. С. 91—93.
- Болатбаев К.Н. Комплексное использование минерального сырья: Состояние, резервы, приоритеты. Алматы: КазгосИНТИ, 2002.
- 4. Бочаров В.А. // Обогащение руд. 1997. № 3. С. 3-6.
- 5. *Рогожников Д.А., Карелов С.В., Мамяченков С.В.* и др. // Металлург. 2013. № 3. С. 80—82.
- Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2006.
- 7. *Каковский И.А., Поташников Ю.М.* Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975.
- 8. Джонсон К. Численные методы в химии. М.: Мир, 1983.
- Рогожников Д.А., Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2013. № 5. С. 22—24.
- Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974.

УДК 541.134 DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-30-34

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ТЕЛЛУРА ИЗ ОКСИГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

© 2015 г. В.А. Лебедев, А.В. Бабин, А.Ю. Николаев, А.В. Лукинских, Ф.Ф. Мухмадеев, В.А. Шунин, А.Б. Лебедь

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

ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма

ОАО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма

Изучена кинетика процессов на графитовом аноде в оксигалогенидных расплавах на основе эвтектики CsCl–KCl–NaCl с добавками TeO₂ и NaF при температуре 600 °C. Исследованы зависимости предельных токов перезаряда ионов теллура и остаточных токов разряда кислородсодержащих ионов от содержания TeO₂ и NaF. Превышение этих токов приводит к выделению хлора в оксихлоридных расплавах и фреонов в оксихлоридно-фторидных расплавах. Предложен механизм растворения TeO₂ в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах с формированием и последующей диссоциацией оксихлорида теллура с образованием O^{2-} , TeCl₆²⁻, [TeO₂Cl]⁻. Их присутствие в электролите подтверждено методом инфракрасной спектроскопии и объясняет высокие скорости разряда на аноде кислородсодержащих ионов.

Ключевые слова: эвтектика; CsCl–KCl–NaCl, оксид теллура, фторид натрия, графитовый анод, кинетика, механизм процессов.

There was investigated kinetic of processes on graphite anode in oxidative melt on the base of eutectic CsCl–KCl–NaCl with additives TeO₂ and NaF at temperature 600 °C. There were researched relationships between limiting current of ions tellurium's overcharge and limiting current of discharge of oxygen-containing ions and content of TeO₂ and NaF. Excess of these currents leads to chlorine evolution in oxychloride melts and freons in oxychloride-fluoride melts. There was offered mechanism of TeO₂ dissolution in chloride and chloride-fluoride melts with generation and subsequent dissociation of tellurium oxychloride with forming of O^{2-} , TeCl₆²⁻, and [TeO₂Cl]⁻. Its availability in electrolyte was confirmed by method of infrared spectroscopy, and explains high rate of discharge of oxygenated ions at the anode.

Keywords: eutectic, CsCl-KCl-NaCl, tellurium oxide, sodium fluoride, graphite anode, kinetics, process mechanism.

Введение

Теллур относится к редким металлам, его содержание в земной коре составляет $1\cdot 10^{-6}$ мас.%. Между тем этот металл и его соединения играют важную роль в современной технике. Так, теллурид кадмия является представителем класса полупроводниковых материалов A_2B_6 и в основном используется в производстве детекторов ионизирующих излучений, инфракрасной техники, солнечных элементов. Ежегодный прирост рынка ИК-детекторов составляет 15 %, солнечной энергетики — 39 %. Промышленно развитые страны планируют увеличение мощности солнечных электростанций в общемировом балансе до 25—30 % к 2030—2040 гг. [1]. С ростом потребности повышаются и цены на теллур — от 30 долл. США/кг

Лебедев В.А. – докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой металлургии легких металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел. (343) 375-46-11. E-mail: v.a.lebedev@urfu.ru. **Бабин А.В.** – канд. техн. наук, доцент этой кафедры. E-mail: babinav@mail.ru. **Николаев А.Ю.** – ст. препод. этой кафедры. E-mail: nau_81@mail.ru. **Лукинских А.В.** – канд. хим. наук, доцент этой кафедры. E-mail: lwsustu@gmail.com. **Мухмадеев Ф.Ф.** – инженер-технолог лаборатории драгоценных металлов Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пыима, ул. Ленина, 1). E-mail: mff@elem.ru. **Шунин В.А.** – зам. начальника этого Центра, начальник той же лаборатории. E-mail: V.Shunin@elem.ru. **Лебедь А.Б.** – гл. специалист отдела металлургии управления стратегического планирования ООО «УГМК-Холдинг» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пыима, ул. Ленина, 1). E-mail: a.lebed@UGMK.com. в 2003 г. до 160 долл.США/кг в 2005 г. В конце 2010 г. его цена составила 140 долл.США/кг [1].

Для использования теллура в указанных областях требуется металл высокой чистоты (>99,999 мас.%), который получают химической очисткой растворов содового выщелачивания теллура из шламов рафинирования меди, электроосаждением металла из щелочных электролитов с последующей его глубокой очисткой ректификацией. Электроосаждение ведут при температуре 40—50 °С и плотности тока 60 A/m^2 [2]. Более высокие температуры электролиза и рафинирования теллура в солевых расплавах дают возможность более интенсивного осуществления процессов при более высокой избирательности.

Так, электрорафинирование свинца в хлоридных расплавах при $T = 803 \div 823$ К [3] позволило существенно (почти на два порядка) повысить интенсивность процесса при высокой его избирательности. Получена опытная партия катодного свинца, соответствующая марке С1 по ГОСТ 3778-98 с содержанием Sb, Sn, Cu, Zn, Fe, As, Ag менее 0,001 %.

Известен способ получения теллура электролизом расплава 3LiCl—2KCl, содержащего до 50 % TeO_2 [4]. Процесс ведут при температуре 700 °C с катодной плотностью тока 1 А/см², получая теллур марки Т1. Недостатками этого метода являются высокая гигроскопичность литиевой эвтектики и малая комплексующая способность иона Li⁺. В работе [4] отсутствуют сведения о механизме и кинетике электродных процессов.

Выбор электролита для электролиза теллура мы также остановили на оксигалогенидных расплавах. Однако вместо гигроскопичной эвтектики 2KCl— 3LiCl его основу составляет эвтектическая смесь негигроскопичных солей (мол.%): CsCl(0,455)— KCl(0,245)—NaCl(0,300) с температурой плавления 480 °C.

Выполненные расчеты по методике [5] показали, что наличие в рассматриваемой эвтектической смеси CsCl—KCl—NaCl катионов Cs⁺ и K⁺, обладающих малыми ионными моментами, приводит к образованию прочных комплексных ионов TeCl₆^{2–}. В результате активность TeCl₄ снижается в 10^8 — 10^9 раз, испарение легколетучего TiCl₄ ($t_{кип} = 224$ °C) из такого солевого расплава практически исключается, разряд ионов Te⁴⁺ и ионизация теллура могут осуществляться по одностадийной 4-электронной схеме.

Сведения о поведении теллура в солевых расплавах ограниченны. В работе [6] в расплаве KCl, AlCl₃, ZnCl₂ спектрофотометрическим методом наблюдали четыре различных частицы теллура предположительно состава Te_2^{2+} , Te_4^{2+} , Te_6^{2+} , Te_8^{2+} , но это не было доказано. Сольватированные частицы Te²⁺ были идентифицированы авторами [7] в том же расплаве в реакции смешения разбавленных растворов TeCl₄ и элементарного теллура. Наблюдаемая полоса частот абсорбции двухвалентного теллура (возможно, $TeCl_6^{2-}$) интерпретирована как *p*-*p*-переходы с $5p^2$ конфигурации. Вольтамперометрическим методом [8] установлено, что осаждению теллура из рассматриваемых расплавов, содержащих 0,025М TeCl₄, на стеклоуглеродном катоде при T = 423 K предшествует волна восстановления ионов Te⁴⁺ до двухвалентного состояния. Ранее [9] сообщалось, что растворимые формы теллура в солевых расплавах представлены Te(IV), Te(II) и Te $_4^{2+}$, при этом трудно идентифицировать окислительно-восстановительный потенциал, отвечающий соответствующей окислительно-восстановительной реакции.

В настоящей работе изучены кинетика и механизм анодных процессов на графитовом аноде в выбранном нами расплаве.

Экспериментальная часть

Легкоплавкие солевые смеси эвтектического состава готовили из индивидуальных солей марки XЧ, высушенных при температуре 110 °С в течение 2 ч. Фторид калия предварительно обезвоживали при $t = 50 \div 140$ °C, $\tau = 25$ ч, а затем плавили при t = 900 °C. Использовали теллур марки T1 (99,3 % Te).

Экспериментальная ячейка для изучения электродных процессов и параметров электролиза в оксихлоридном и оксихлоридно-фторидном расплавах изображена на рис. 1.

Концентрацию ионов теллура в расплаве меняли добавкой через загрузочную кварцевую трубку 4 таблеток оксида теллура, изготовленных прессованием увлажненного порошка TeO_2 с последующей сушкой при t = 110 °C до достижения ими постоянной массы. Мольное отношение ионов фтора к ионам теллура в электролите задавали загрузкой предварительно проплавленного фторида натрия. В качестве контейнера для расплава использовали керамический тигель 6 из оксида магния.

Токоподвод к теллуру изготавливали из графитового стержня, изолированного от электролита керамической трубкой из оксида алюминия. Рабочая площадь жидкометаллического теллурового катода составляла 9,1 см².



Рис. 1. Устройство электролитической ячейки для изучения электродных процессов

I – хромель-алюмелевая термопара в чехле из оксида бериллия;
 газовый распределительный кран; З – подвеска из железной проволоки;
 4 – кварцевая загрузочная трубка;
 5 – кварцевая ячейка;
 6 – керамический тигель;
 7 – электролит;
 8 – графитовый анод;
 9 – электрод сравнения;
 10 – теллур;
 11 – буферная емкость;
 12 – емкость с поглотительным раствором

Графитовый анод 8 имел небольшую конусность для облегчения удаления с его подошвы анодных газов. Рабочая поверхность анода, в зависимости от глубины погружения в электролит, изменялась в пределах 2,0-4,1 см².

Поляризацию измеряли относительно свинцового электрода сравнения 9, мас.%: Pb|68,1CsCl— 16,3KCl—15,6NaCl + 5PbCl₂||, находившегося в алундовой трубке с асбестовой диафрагмой. В качестве токоподвода к жидкому свинцу служила проволока из более электроположительного металла молибдена.

Рассчитанная по методике [5] и данным [10] температурная зависимость потенциала свинцового электрода сравнения относительно хлорного электрода сравнения составила

 $\Delta E_{\rm PbCl_2/Pb} = -1,787 + 0,425 \cdot 10^{-3} T.$

Температуру расплава контролировали отградуированной хромель-алюмелевой термопарой *1*.

Для программного управления измерением и регистрацией вольт-амперных кривых, кривых отключения и включения с использованием системной платформы автоматизации на базе модулей PXI от фирмы «National Instruments» (США) был разработан программный код создания виртуальных приборов: генератора импульсов специальных форм (для управления поляризующим током и синхронизации с регистрирующими приборами), полярографа и регистратора (для измерения и записи задаваемых значений тока, напряжений отклика с IR-компенсацией и без нее в реальном масштабе времени).

Опыты проводили в герметичной кварцевой ячейке 5. В начале эксперимента ячейку в течение 40 мин нагревали до 400 °С под вакуумом, затем через газовый распределительный кран 2 запускали в нее предварительно осушенный и очищенный пропусканием через нагретую до 800 °С губку титана аргон и доводили температуру до необходимой величины. Анодные газы отводили с помощью газового крана 2 через буферную емкость 11 в нейтрализатор 12 с поглотительным водным раствором (100—150 г/л NaOH). Очищенные от теллура, селена, мышьяка, хлора и диоксида углерода отходящие газы направлялись в вытяжку.

Результаты и их обсуждение

Пример определения по поляризационным кривым предельных токов перезаряда ионов Te^{2+}/Te^{4+} (i_{nep}), остаточных (i_{oct}) и разряда кислородсодержащих ионов (i_{O_2}) показан на рис. 2.

На типичной анодной поляризационной кривой графитового анода в оксигалогенидном расплаве можно выделить несколько характерных участков.

Первый из них, при низких плотностях тока (до 0,01 A/см²), идущий практически без поляризации, мы связываем с установившимся самопроизвольным процессом перезаряда ионов Te^{2+} , Te^{4+} (i_{nep}), выравнивающего потенциалы электродов.



Рис. 2. Пример обработки анодных поляризационных кривых

Номер опыта	Концентрация TeO ₂ в электролите в пересчете на Te, мас.%	Мольное отношение F/Te	<i>Т</i> , К	$i_{\rm nep,} A/cm^2$	$i_{\rm oct,} A/cm^2$	i _{O2} , А/см ²
1	0	_	872	0,004	0,004	0,15
2	2,0	_	873	0,006	0,062	0,79
3	4,2	_	880	0,010	0,126	1,00
4	8,0	_	888	0,020	0,204	1,20
5	8,0	1,0	888	0,021	0,251	1,20
6	8,0	2,1	886	0,024	0,314	1,50
7	0	_	874	0,008	0,013	0,04
8	1,9	4,7	885	0,016	0,158	0,63
9	3,9	4,1	880	0,020	0,158	1,00
10	7,6	4,7	883	0,038	0,316	1,58

Условия и результаты экспериментов

Остаточные токи (i_{oct}), предшествующие разряду на аноде кислородсодержащих ионов, обусловлены окислением ионов Te²⁺ до Te⁴⁺ и растворением высадившегося на аноде теллура в результате диспропорционирования ионов Te²⁺ по реакции

$$2Te^{2+} = Te^{4+} + Te.$$
 (1)

При $i_a = 0,12$ А/см² достигается предельный ток этого процесса, а при $i_a = 1,0$ А/см² — предельный ток разряда кислородсодержащих ионов. При более высокой плотности тока потенциалы анода в хлоридно-оксидном расплаве свидетельствуют о выделении на нем газообразного хлора.

Условия проведения опытов и результаты изучения кинетики протекания процессов на графитовом аноде при электролитическом извлечении теллура из оксихлоридного и оксихлоридно-фторидного расплавов показаны на рис. 3 и представлены в таблице.

Фоновые поляризационные кривые в хлоридном (опыт 1) и хлоридно-фторидном (опыт 7) расплавах связаны с процессами коррозии металлического теллура в электролите и наличием в нем продуктов гидролиза. В хлоридном электролите меньше токи перезаряда и остаточные, но больше токи разряда кислородсодержащих ионов, что связано с более отрицательными потенциалами теллура и меньшей гидролизуемостью хлоридно-фторидных расплавов.

С повышением содержания оксида теллура в хлоридном электролите (опыты 2—4) происходит сближение потенциалов графитового и теллурового электродов, закономерно возрастают токи i_{nep} , i_{oct} и i_{O_2} . При этом потенциалы разряда кислородсодержащих ионов закономерно смещаются сторону электроотрицательных значений, свидетельствуя о существовании в расплавах оксихлоридных ионов теллура. Выполненный ИК-спектрометрический анализ застывшего оксихлоридного электролита выявил наличие четкого максимума при v == 489,01 см⁻¹, отвечающего валентным колебаниям связей в комплексном анионе [TeO₂Cl]⁻. Это позволило предложить механизм протекания процессов, происходящих в электролите и на графитовом аноде в исследуемых расплавах.

При введении таблетки TeO₂ в хлоридный расплав первоначально на поверхности контакта оксида с ионами хлора образуется достаточно прочный ($t_{пл} = 580$ °C) оксихлорид теллура:

$$6\text{TeO}_2 + 2\text{Cl}^- = \text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2 + \text{O}^{2-}.$$
 (2)

Расплавившись в среде хлоридов щелочных металлов, оксихлорид теллура частично или полностью диссоциирует на ионы:

$$Te_6O_{11}Cl_2 + 3Cl^- = 5[TeO_2Cl]^- + O^{2-} + Te^{4+}.$$
 (3)

Связывание в цезиевой эктектике ионов Te^{4+} в прочные комплексные анионы $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ способствует полноте протекания реакции (3).

Контакт 4-зарядных ионов с металлическим теллуром приводит к образованию ионов двухвалентного теллура и процессам перезаряда ионов у различных электродов, диспропорционированию ионов Te^{2+} .

На графитовом аноде разряжаются как ионы O^{2-} , образующиеся по реакциям (2) и (3):

$$2O^{2-} - 4e + C = CO_2, \tag{4}$$

так и 5 анионов [TeO₂Cl]⁻, образовавшихся по реакции (3):

$$5[\text{TeO}_2\text{Cl}]^- - 5e + 5\text{C} + 25\text{Cl}^- =$$

= 5TeCl₆²⁻ + 5CO₂. (5)

Это обеспечивает высокие скорости разряда на графитовом аноде кислородсодержащих анионов в оксихлоридном расплаве.



Рис. 3. Анодная поляризация графитового электрода относительно хлорного электрода сравнения в расплаве CsCl—KCl—NaCl—TeO₂—NaF в условиях опытов *1*—*10* (см. таблицу) Оцифровка значков соответствует нумерации опытов

Величины рассматриваемых предельных токов изменяются в процессе электролиза из-за изменения составов поверхностных слоев электролита и электродов.

Введение в оксихлоридный расплав ионов фтора приводит к дальнейшему сближению потенциалов анода и катода, значительному повышению токов перезаряда и остаточных, небольшому снижению токов разряда кислородсодержащих ионов. Объясняется это тем, что, поскольку отношение $m = F^-/Te^{4+}$ в расплавах не превышало 6, все ионы фтора связывались теллуром в более прочные, чем хлоридные, хлоридно-фторидные комплексы $[TeF_mCl_{6-m}]^{2-}$ и не оказывали влияние на состав оксихлоридных комплексов, разряжающихся на графитовом аноде. ИК-спектры оксихлоридно-фторидно-фторидного электролита подтвердили наличие в нем ионов $[TeO_2Cl]^-$ и отсутствие $[TeO_2F]^-$.

Заключение

Изучены последовательность и кинетика электродных процессов, происходящих на графитовом аноде в теллурсодержащих оксигалогенидных расплавах. Предложен механизм наблюдаемых в электролите и на графитовом аноде процессов.

Литература

- 1. *Наумов А.В., Наумова М.А.* // Цв. металлы. 2010. № 10. С. 6.
- Сошникова Л.А., Езерницкая М.Е. // Там же. 1962. № 7. С. 60.
- Ашихин В.В. Рафинирование чернового свинца в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2009.
- А.с. 165544 (СССР). Способ электролитического получения теллура / А.И. Аликперов, Г.Х. Эфендиев, П.Г. Рустамов. 1963.
- 5. Лебедев В.А. // Докл. АН 1993. Т. 330, № 5. С. 586.
- 6. Bierrum N.J. // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9. P. 1965.
- Niels B., Bjerrum J. // Ibid. 1971. Vol. 10, № 11. P. 2578.
- Hirofumi Ebe, Mikato Ueda, Toshiaki Ohtsuka // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 53. P. 100.
- Robinson J., Osteryong R.A. // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. P. 1784.
- 10. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.

УДК 669.23 : 662.342.1 **DOI** 10.17073/0021-3438-2015-1s-35-39

ПЛАВКА ГРАВИТАЦИОННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ВНУТРЕННИЙ КОЛЛЕКТОР

© 2015 г. В.Г. Лобанов, Н.Г. Агеев, В.А. Меньщиков, Ф.М. Набиуллин, В.Б. Начаров

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург ООО «Березовский рудник», г. Березовский

000 «Depesoberní pydlink», 1. Depesoberní

Проведены исследования и крупно-лабораторная проверка технологии плавки гравитационных концентратов ООО «Березовский рудник» на свинцовый коллектор. Источником свинца служит галенит, содержащийся в концентрате, или, при недостатке последнего, оборотный свинец. В качестве восстановителя использовали металлическое железо. В оптимальных условиях в результате плавки получен сплав с содержанием золота более 3 %, при этом извлечение золота в сплав превысило 98 %.

Ключевые слова: золото, гравитационный концентрат, плавка, свинцовый коллектор, железо.

There were conducted researches and large-scale laboratory testing of melting practice relating to gravity concentrate melting at LLC «Beryozovsky Mine» on lead collector. The source of lead was galenite, containing in concentrate, or in the case of deficiency of the last, revert lead. As source of reducer was used metallic iron. In the optimal conditions as result of melting was obtained alloy with content of gold more than 3 %, in this case gold extraction in alloy was more than 98 %.

Keywords: gold, gravity concentrate, melting, lead collector, iron.

Введение

Выделение крупного золота из коренных руд гравитационными методами является эффективным и хорошо отработанным приемом получения высококондиционного товарного продукта с коротким производственным циклом. Технологические схемы абсолютного большинства золотоизвлекательных фабрик (ЗИФ) включают гравитационное концентрирование.

По экономическим причинам гравитационные концентраты стремятся перерабатывать непосредственно на ЗИФ. Чаще всего перечисткой указанных концентратов повышают содержание золота до 0,1— 5,0 %. Хвосты перечистки отправляют на флотацию или цианирование. Из богатого продукта — так называемой «золотой головки» — различными способами получают черновое золото или золотосеребряный сплав. При отсутствии возможности переработки на месте гравитационные концентраты, содержащие от 50 до 500 г/т Au, реализуют на медеплавильные заводы в виде отдельного продукта.

Среди применяемых в мировой и отечественной практике гидрометаллургических вариантов переработки «золотой головки» — обжиг и выщелачивание золота в царской водке, непосредственное выщелачивание в цианистых, тиомочевинных или других растворах, хлорирование и др. [1—9] Широко используют целевую автономную плавку огарков или непосредственно концентратов с коллектированием золота свинцом [3]. Купелированием свинец в виде оксида возвращают на плавку, а золотосеребряный сплав отправляют на аффинаж. Эффективный метод амальгамации по экологическим соображениям применяют все реже [2, 3]. Известными

Лобанов В.Г. — канд. техн. наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-47-95. E-mail: lobanov-vl@yandex.ru. **Агеев Н.Г.** — канд. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: ageevng@k96.ru. **Меньщиков В.А.** — аспирант той же кафедры. Тел.: (343) 375-47-95. **Набиуллин Ф.М.** — ген. директор ОАО «Березовский рудник» (623703, Свердловская обл., г. Березовский, Березовский тракт, 1). Тел.: (34369) 445-96. E-mail: info@ooobru.ru. **Начаров В.Б.** — гл. обогатитель ОАО «Березовский рудник». достоинствами обладает способ переработки сульфидо- и свинецсодержащих концентратов в щелочных расплавах при температурах 500—650 °C [10]. К числу экзотических следует отнести метод коллектирования золота из концентратов жидким галлием при $t = 25 \div 40$ °C [11].

Перечисленные методы сложны в технологическом отношении либо не обеспечивают необходимого извлечения золота в товарный продукт. В частности, при использовании свинцового коллектора купелирование сплава сопряжено с выделением токсичных свинецсодержащих газов и паров.

Переработка гравитационных концентратов в существующих условиях

В данной работе рассмотрены результаты технологических исследований по переработке гравитационных концентратов Березовского рудника (Урал). На старейшем в России золотоизвлекательном руднике перерабатывают сульфидно-кварцевую руду, добываемую подземным методом. С помощью простейшей технологической схемы выделяют гравитационный и флотационный концентраты с общим извлечением золота не менее 90 %. Гравитационное обогащение осуществляют с использованием отсадочных машин, центробежных концентраторов и концентрационного стола. Фазовый состав гравитационного концентрата и содержание золота в нем определяются, прежде всего, свойствами перерабатываемой руды. Поскольку в переработку направляют руду с трех шахт и нескольких участков без усреднения, то качество концентратов варьируется в широких пределах. Основными фазовыми компонентами гравитационного концентрата являются пирит (до 90 %), галенит (до 10 %), халькопирит (до 1 %), техногенное железо (до 1 %). Содержание золота — от 80 до 500 г/т, серебра — от 50 до 300 г/т.

Данный концентрат в несколько стадий с промежуточным доизмельчением подвергают перечистке на концентрационных столах и выделяют «золотую головку» с содержанием >1 % Аu. Хвосты перечистки направляют в основную схему переработки вместе с флотоконцентратом. Минеральную основу «золотой головки» растворяют в азотной кислоте, нерастворенный остаток представляет собой черновое золото, направляемое на аффинаж. В последнее время «золотую головку» передают на металлургическую переработку без дополнительного кондиционирования. Короткий технологический цикл и производственная простота являются основными преимуществами существующей схемы выделения крупного золота.

Важнейшим недостатком используемой в течение длительного времени технологии является низкое операционное извлечение золота в «золотую головку». До чернового металла по этой схеме доходит не более 1/2 всего золота, выделяемого гравитацией из руды. В этой связи представляет интерес подбор технологии, сочетающей возможность эффективного и полного извлечения золота из более бедных промпродуктов и технологическую простоту.

С учетом высокого содержания галенита в гравитационном концентрате предпочтение отдано плавке на «внутренний» коллектор. Так называют осадительную плавку концентратов, содержащих в своем составе металл-коллектор. В целом особенности такого процесса хорошо изучены, вместе с тем представляла интерес оптимизация данного подхода применительно к конкретному объекту.

Характеристика объекта исследований

Важнейшим критерием для выбора технологии является оптимальное содержание золотав промпродукте, направляемом на плавку. С учетом специфики горнорудного предприятия, наличия флотационногидрометаллургических переделов, представляется целесообразной организация малотоннажного плавильного участка с минимумом экологических последствий. Предварительными расчетами показано, что требуемая рентабельность будет достигнута при плавке концентратов с содержанием золота ≥ 1 кг/т.

На стадии перечистки исходного гравитационного концентрата на концентрационном столе была отобрана частная проба богатого продукта данного передела. Ее химический состав оценивали параллельным разложением трех навесок в царской водке и атомно-адсорбционным анализом раствора; содержание золота и серебра определяли пробирной плавкой:

Элемент	Fe	Pb	Cu	Zn	Sb
Содержание, %	45,0	6,2	0,3	0,03	0,03
Элемент		S	Bi	Au	Ag
					0

Примечательно, что разброс данных в трех параллелях, особенно по золоту и свинцу, превышает

10 %. Это объясняется спецификой материала, в котором могут присутствовать крупные зерна золота и галенита. По результатам химического анализа рассчитан вещественный состав исследуемой пробы концентрата:

Минеральная фаза	. FeS ₂	PbS	CuFeS ₂
Содержание, %	. 85,1	7,2	0,9
Минеральная фаза	.ZnS	Fe _{металл}	SiO ₂
Содержание, %	.0,45	3,4	Ост.

Оптимизация условий плавки

Основная цель плавки — эффективное выделение золота в свинцовый сплав при умеренных температурах (1373—1473 К). Минеральную основу концентрата при этом переводят в шлак или железистый штейн. Второй вариант плавки, проводимый при избытке соды, называют осадительной плавкой на железонатриевый шлак и используют в пробирном анализе для сульфидных концентратов [12]. Такая плавка обеспечивает высокую степень коллектирования золота.

В качестве коллектора вполне очевидно применение свинца, содержащегося в требуемых количествах в исследуемом концентрате. В металлургической технологии с целью минимизации выделения в газовую фазу диоксида серы (по экологическим причинам) в качестве восстановителя целесообразно использовать металлическое железо.

В таких условиях можно ожидать удовлетворительное коллектирование золота свинцом, образующимся по реакции

$$PbS + Fe = Pb + FeS.$$
(1)

На начальном этапе плавки при диссоциации пирита образуется элементная сера:

$$FeS_2 = FeS + S,$$
 (2)

которая окисляется до диоксида:

$$\mathbf{S} + \mathbf{O}_2 = \mathbf{SO}_2. \tag{3}$$

Для предотвращения данного нежелательного явления и обеспечения восстановительной атмосферы на поверхность шихты вводят уголь или кокс. По литературным данным, оптимальное количество угля должно составлять 2—3 % от массы шихты.

Железо, как основной восстановитель свинца в составе шихты, не только способствует образованию коллектора, но и связывает большую часть серы, выделяющейся при разложении пирита:

$$FeS_2 + Fe = 2FeS,$$
 (4)

предотвращая тем самым ее попадание в атмосферу. С учетом реакции (4) стехиометрический расход железа на указанный выше состав концентрата составляет 40—50 % от массы концентрата. Было установлено, что целевой процесс (реакция (1)) протекает весьма интенсивно, необходимости увеличивать реакционную поверхность нет. В этой связи в опытах применяли прутки металлического железа, в избытке загружаемые в расплав. Железо в условиях плавки (не более 1473 К) не расплавляется, оно расходуется только на целевую реакцию. Избыток железа не оказывает негативных последствий на ход процесса, и по окончании плавки перед сливом продуктов его можно извлечь для использования в переработке новой порции концентрата.

Медь в соответствии с термодинамическими расчетами (табл. 1) в условиях плавки также может быть восстановлена металлическим железом. Но в силу незначительного ее содержания в концентрате поведение и влияние меди на извлечение золота не изучали.

Для снижения вязкости расплава штейна и более полного коллектирования золота свинцом в состав шихты вводят соду. Ее расход, по данным [6], составляет 20—30 % от массы шихты.

Задачей плавки является максимально полное коллектирование золота свинцом. Известно, что анализ богатых концентратов характеризуется большими погрешностями. В этой связи наиболее достоверной оценкой извлечения золота в свинцовый сплав может служить его содержание в штейновой фазе. Поскольку в общей схеме предусматривается переработка штейна флотацией или цианирова-

Таблица 1			
Термодинамика	превращений	осадительной	плавки

Verroring	∆ <i>G</i> , кДж/моль					
уравнение реакции	1273 K	1373 K	1473 K			
Fe + PbS = FeS + Pb	-30,8	-33,4	-34,4			
PbO + Fe = Pb + FeO	-85,6	-86,2	-86,8			
$FeS_2 + Fe = 2FeS$	-117,1	-125,0	-131,5			
$PbCO_3 + Fe = Pb + FeO + CO_2$	-173,8	-188,1	-200,3			
$CuFeS_2 + Fe = Cu + 2FeS$	-26,3	-24,9	-22,5			
CuS + Fe = Cu + FeS	-61,5	-62,9	-64,3			

нием, минимальное содержание золота в штейне принимаем 20—30 г/т. Эти цифры соответствуют извлечению в свинцовый сплав 98—99 % Au. Оптимизирующие исследования показали, что требуемое извлечение золота в сплав достигается при выходе свинцового сплава 8—10 % от массы концентрата. Исходный концентрат содержит 6 % свинца. Для получения указанной массы сплава в шихту необходимо добавить оксид или карбонат свинца в количестве 5—7 % от массы концентрата. В дальнейшем были предложены способы регенерации свинца, поэтому дополнительно вводимый в шихту свинец следует расценивать как оборотный.

На основании результатов тестовых плавок выбран следующий состав шихты, г:

Концентрат	100
Сода	30
Уголь	

Дополнительно вводимым свинцом служил карбонат свинца (категории Ч). В первую шихту его не добавляли. Плавку проводили в муфельной печи ПКЛ-1,2-36 в шамотных тиглях, используемых в пробирном анализе. Целью опытов являлось определение оптимальной дозировки оборотного свинца.

Тщательно перемешанную смесь концентрата, безводной соды и карбоната свинца загружали в тигель, уголь засыпали сверху. В реакционную массу вставляли обрезки железной проволоки диаметром 5 мм и длиной 120—150 мм в количестве 70—100 г. Тигель ставили в печь и при температуре 1373 К вели плавку в течение 1 ч. Периодически тигель извлекали из печи и осторожно перемешивали содержимое железным прутком. По завершении плавки тигель вынимали из печи, извлекали непрореагировавшие части прутков и выливали расплав в изложницу. После охлаждения свинец отделяли от штейна. Продукты плавки взвешивали и анализировали на содержание благородных металлов. По полученным данным оценивали извлечение благородных металлов в сплав (табл. 2). На рисунке представлена зависимость содержания золота в штейне от доли свинца в шихте.

Укрупненную плавку проводили в графитошамотовом тигле объемом 1,5 л.

Состав шихты был следующий, г:

Концентрат	
Сода	500
Железо	350
Уголь	
Глет	

Глет ввели частично (35 г) и смесь усреднили в ступке, вторую часть глета добавили в расплавленную шихту для промывки штейна и более полного коллектирования золота. Железо использовали в виде прутков проволоки диаметром 6 мм и длиной 20—25 см.

После расплавления шихты (1323 К) тигель извлекли из печи, содержимое перемешали, добавили вторую часть глета и плавили при температуре 1323— 1373 К в течение 30 мин. Общая продолжительность плавки — 2 ч, включая разогрев печи и тигля.



Зависимость содержания золота в штейне от содержания свинца в шихте

Одила Масса свинца Масса спла		Масса сплава,	Масса штейна,	Содержани	ие в сплаве, %	Содержание в штейне, г/т		
Опыт	в шихте, г	Г	Г	Au	Ag	Au	Ag	
1	6,2	5,9	186	3,81	1,15	72	17	
2	7,0	6,9	182	3,42	1,00	67	21	
3	8,0	7,8	191	2,85	0,98	55	15	
4	10,0	9,9	185	2,41	0,70	39	16	
5	12,0	11,7	190	2,05	0,64	31	12	
6	15,0	14,6	188	1,67	0,48	32	13	
7	20,0	19,4	184	1,22	0,37	29	11	

Таблица 2

Результаты плавки с различным выходом свинцового сплава

		Сод	ержание, % (в	сплаве), в	г/т (в ште	йне)	Выход	Извлечение, %		
Продукт	Масса, г	Au	Ag	Cu	Sb	Bi	от массы конц-та, %	Au	Ag	
Сплав	92,5	2,59	0,65	2,9	0,3	0,23	9,3	98,7	93,8	
Штейн	1435	32,3	25,5	—	_	_	146,0	1,9	3,7	

Таблица 3 Результаты укрупненно-лабораторной плавки

Расплав вылили в подогретую изложницу и после охлаждения веркблей отделили от штейна. Масса сплава составила 92,5 г, штейна — 1435 г. Штейн и сплав анализировали на содержание золота и серебра с использованием известных приемов пробирной плавки. Для анализа на содержание цветных металлов 1 г сплава растворяли последовательно в азотной кислоте и царской водке, пробу разбавленного раствора исследовали методом атомной адсорбции. Анализ полученных продуктов приведен в табл. 3.

Дебаланс по извлечению золота связан, прежде всего, с неизбежными погрешностями на стадии пробоотбора исходного богатого и крупнозернистого сырья.

Достигнутые показатели оцениваются как вполне удовлетворительные; условия плавки положены в основу проектируемого участка. Для извлечения золота из свинца на последующей стадии предложено использовать электролиз [13].

Заключение

Автономная переработка гравитационных концентратов с получением золотосодержащего продукта аффинажной готовности для золотоизвлекательных предприятий представляет несомненный экономический интерес. Широко распространенным приемом достижения указанной цели является осадительная плавка на свинцовый коллектор. При наличии свинца в исходном концентрате, например в форме галенита, задача существенно упрощается. Использование металлического железа в качестве восстановителя позволяет наряду с золотосодержащим свинцовым сплавом получить штейновую фазу с незначительным содержанием золота.

В работе изучена зависимость показателей плавки от состава шихты и, прежде всего, от содержания свинца. При выходе массы свинцового коллектора до 10 % от массы концентрата извлечение золота в свинцовый сплав превышает 98,5 %.

Литература

- Котляр Ю.А, Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов. В 2 кн. Кн. 1. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2005.
- 2. *Масленицкий И.Н., Чугаев Л.Г.* Металлургия благородных металлов. 3-е изд. М.: Металлургия, 1987.
- Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Металлургия, 1990.
- Hypochlorite leaching of gold ore // Innovations in gold and silver Recovery: Phase IV. Randol, Colorado, USA: Randol Intern. Ltd, 1992. Vol. 8. P. 4568–4570.
- Fagan R.K. // Fifth AusIMM Extractive Metallurgy Conf. (Perth, W.A., 2–4 Oct. 1991). P. 187.
- Levis G.O. // Randol Gold and Silver Forum 98: Conf. & Exhibition (Denver, Colorado, USA, 26–29 Apr. 1998). Colorado, USA, 1998. P. 105–108
- *Rawlings D.E.* // Trends Biotechnol. 2003. Vol. 21, № 1. P. 38–44.
- Collinet M.N., Morin D. // Antonie Van Leeuwenhoek. 1990. Vol. 57. P. 237–244.
- Bhata P., Langhans J.W., Lei K.P.V. Alkaline oxidative leaching of gold bearing arsenopyrite ores // Rept. Invest. / Bur. Mines US Dep. Inter. 1989. № 9258. P. 1–12.
- Пат. 2196839 (РФ). Способ переработки свинец- и сульфидсодержащих шлихов золота / Ф.Я. Фаррахутдинов, В.К. Сухов, Л.Ф Козин и др. 2003.
- Пат. 2089634 (РФ). Способ извлечения благородных металлов из содержащего их материала / В.В. Леонов. 1997.
- Пробоотбирание и анализ благородных металлов: Справочник / Под ред. И.Ф. Барышникова. М.: Металлургия, 1978.
- Пат. 2439176 (РФ). Способ извлечения золота из концентратов / В.Г. Лобанов, Ф.М. Набиуллин, В.Б. Начаров и др. 2012.

УДК 669.15-194.56 DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-40-45

ПРОВОЛОКА ИЗ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МАТРИЦЕЙ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2015 г. Л.А. Мальцева, А.В. Левина, Д.С. Тюшляева, М.П. Третникова, В.А. Мальцев

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

Исследован комплекс механических свойств проволоки из мартенситно-стареющей, аустенитной и аустенитно-ферритной сталей при пластической деформации и старении с пределом прочности ~2500 МПа, сохраняющимся после кратковременного (несколько минут) нагрева до 550 °C, с целью изучения поведения проволоки из указанных сталей в качестве волокон для композиционных материалов.

Ключевые слова: армирование, матрица, релаксационная стойкость, прочность связи, удельная прочность, удельная жест-кость, композит.

There was researched complex of mechanical properties of wire from maraging, austenitic-and austenitic-ferritic steels under plastic deformation and ageing with maximum strength ~2500 MPa, remaining after short-term (a few minutes) heating up to 550 °C for the purpose of investigation of wire behavior from said steels as fibers for composite materials.

Keywords: reinforcement, matrix, relaxation resistance, bond strength, specific tenacity, modulus to density, composite.

Введение

Значительный интерес к армированию материалов волокнами металлов и сплавов объясняется их потенциально высокой конструктивной эффективностью, большой величиной удельной прочности и жесткости, а также сопротивлением усталостному разрушению. Одним из наиболее экономичных типов упрочняющих волокон в композиционных материалах (КМ) является металлическая проволока, которая по сравнению с другими волокнами более технологична. Ее производство на основе метода волочения представляет собой хорошо отлаженный технологический процесс. ких сечений может быть переработана в сетки, используемые для упрочнения КМ [1]. Проволока может быть также переработана на дискретные волокна (сечку), предназначенные для получения литых КМ. Один из оригинальных способов введения дискретных волокон в тигель с расплавленным металлом, находящимся в печи, приведен в работе [2]. В качестве упрочнителей могут быть использованы стальные волокна и другие виды полуфабрикатов [3, 4].

Положительной особенностью высокопрочных материалов, вводимых в композит методами жидкофазных технологий, наряду с другими отличиями, является их теплостойкость. Применение жидко-

С помощью текстильных методов проволока тон-

Мальцева Л.А. — докт. техн. наук, профессор кафедры металловедения УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: mla44@mail.ru. Левина А.В. — аспирантка этой кафедры. E-mail: for_anutochka@mail.ru; for_lav@mail.ru. Тюшляева Д.С. — аспирантка этой кафедры. E-mail: d.tyushlyaeva07@net-ustu.ru. Третникова М.П. — аспирантка этой кафедры. E-mail: tretnikova_masha@mail.ru. Мальцев В.А. — зам. техн. директора ООО «УГМК-Холдинг» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, ул. Ленина, 1). E-mail: v.a.maltsev@urfu.ru. фазных технологий для получения подобных композиций предполагает кратковременный нагрев проволоки из данной стали до температур 550— 580 °C. Поэтому для упрочнения KM часто используется проволока из теплостойких коррозионностойких сталей.

В проведенном нами исследовании были выбраны 3 марки практически безуглеродистых коррозионно-стойких сталей мартенситно-стареющего, аустенитного и аустенитно-ферритного классов, обладающие высокой технологичностью, пластичностью и сохраняющие высокие прочностные свойства при кратковременной нагреве до 550-600 °C. Это обстоятельство позволило ожидать, что волокна из исследуемых сталей можно будет вводить в матрицу из алюминиевых сплавов без существенной потери прочности. Свойства композиционных материалов в основном зависят от физико-механических характеристик компонентов и прочности связи между ними. Рассматриваемые проволоки успешно опробованы при изготовлении композиций из сплавов на алюминиевой основе.

Цель работы — изучение процессов, протекающих в исследуемых сталях при деформации и старении, а также их механических и физических свойств при холодной пластической деформации и последующем нагреве.

Материалы и методики исследования

Для исследования были взяты следующие стали: мартенситно-стареющая ЗИ90-ВИ (03Х12Н8К5М2ЮТ), аустенитная (03Х14Н11К5М2ЮТ) и аустенитно-ферритная дуплекс (03Х13Н10К5М2Ю2Т). Все стали практически безуглеродистые, на Fe—Cr—Ni-основе, дополнительно легированы ферритообразующими элементами — Сг (от 12,0 до 14,0 %) и Аl (от 0,25 до 2,0 %) — и аустенитообразующим элементом Ni (от 8,0 до 11,0 %), что привело к формированию сталей различных структурных классов.

Опытные слитки, выплавленные в высокочастотной печи емкостью 60 кг, ковали на прутки сечением 50×50 мм, а после зачистки прокатывали в катанку 8,00 мм. Температура начала и конца ковки составляла соответственно 1150 и 850 °C, а при прокатке — 1000 и 800 °C.

Температура термообработки для всех исследуемых сталей составляла 950—1100 °С. Для них был выбран единичный маршрут волочения с величиной частных обжатий 17—19 %. По маршруту волочения отбирали образцы для испытаний механических свойств ($\sigma_{\rm B}$, δ , ψ), которые проводили на каждом размере трехкратно. При определении предела упругости и в испытаниях на релаксацию напряжений применяли методику, описанную в работе [5], однако существуют и другие методики, которыми также можно воспользоваться [6].

Микроструктурные исследования выполняли на оптическом микроскопе OLYMPUS JX-51 при увеличении 500[×].

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1 приведена микроструктура исследуемых сталей после закалки от 950 °С. Структура мартенситно-стареющей стали представляет собой массивный, или реечный, мартенсит (рис. 1, a), в то время как у аустенитной стали наблюдаются аустенитные зерна полиэдрической формы с большим числом двойников отжига (рис. 1, δ). Структура аустенитно-ферритной стали (рис. 1, δ) состоит из двух фаз с различной твердостью (прочностью), что



Рис. 1. Микроструктура закаленных от 950 °С исследуемых сталей *а* – мартенситно-стареющая сталь 3И90-ВИ; *б* – аустенитная сталь 03Х14Н11К5М2ЮТ; *в* – аустенитно-ферритная сталь 03Х13Н10К5М2Ю2Т

Обработка металлов давлением

		Me	Фазовый состав, %				
Сталь	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ, %	Ψ, %	Число скручиваний (n _{скр})	ОЦК	ГЦК
3И90-ВИ 03X12H8K5M2ЮТ	980	840	5	76	20-30	100	_
03Х14Н11К5М2ЮТ	540	245	63	83	88	_	100
03X13H10K5M2Ю2T	940	780	12	73	90	50	50

Механические свойства закаленных исследуемых сталей

обеспечивает относительно невысокую микротвердость (и прочность) закаленных аустенитно-ферритных сталей и является необходимым условием для достаточно хорошей пластичности этих сталей в закаленном состоянии. Таким образом, в закаленном состоянии все исследуемые стали обладают высокими пластическими свойствами. Механические свойства сталей различных структурных классов после закалки от 950 °С приведены в таблице.

Коэффициент упрочнения мартенситно-стареющих сталей при деформации весьма невелик и близок к упрочнению чистого железа. Низкий коэффициент упрочнения при холодной пластической деформации делает удобным проведение таких технологических операций производства проволоки и ленты, как волочение. При получении тонкой проволоки диаметром 0,1-0,2 мм можно применять большие степени деформации (свыше 90 %, или e = 2,4). При этом наблюдается высокое упрочнение при пластической деформации за счет значительного суммарного обжатия. На рис. 2 показаны кривые упрочнения при волочении проволоки всех изучаемых структурных классов.

Как следует из полученных данных, прочностные свойства проволоки из стали ЗИ90-ВИ диаметром 0,10 мм после волочения со степенью обжатия выше 92 % достигают $\sigma_{\rm B} = 1550 \div 1600$ МПа (см. рис. 2, *a*). Пластические свойства наитончайшей проволоки оцениваются по отношению $P_{\rm узл}/P_0$, где P_0 разрывное усилие, $P_{\rm узл}$ — разрывное усилие при разрыве проволочного образца с завязанным узлом. Практика показывает, что при $P_{\rm узл}/P_0 \sim 50$ % пластичность проволоки удовлетворительная. В случае указанной деформации для мартенситно-стареющей стали пластичность ($P_{\rm узл}$) наблюдалась не ниже 55 %.

При холодной пластической деформации волочением аустенитной стали (см. рис. 2, б) установлены чрезвычайно высокие пластичность и технологичность практически безуглеродистой аустенитной стали за счет протекания как TWIP-, так и TRIPэффектов, что позволяет применять в данном процессе чрезвычайно высокие степени обжатия. Это связано с особенностями легирования данной стали [7]. Благодаря ее высокой технологичности возможно существенно сократить число промежуточных смягчающих отжигов при производстве тонкой и тончайшей проволок и увеличить суммарную величину обжатия как на промежуточных, так и на окончательном диаметрах проволоки [8]. Поэтому истинная деформация для исследуемой аустенитной стали равнялась $e = 2\ln(d_0/d_x) \approx 4,0$, что позволило получить прирост прочностных свойств при деформации примерно в 4 раза. Следует отметить, что структура этой стали после проведения столь высокой пластической деформации состояла практически из одной фазы — мартенсита деформации.

Деформация аустенитно-ферритной стали на готовом размере, как и в случае с мартенситно-стареющей сталью, составляла $e = 2\ln(d_0/d_x) = 2,4$, при этом $\sigma_{\rm B} = 1800$ МПа; $P_{\rm узл} = 48$ %. В связи с тем, что аустенит в аустенитно-ферритной стали является метастабильным, то после проведенной холодной пластической деформации структура этой стали состоит из 100 % ОЦК-фазы (50 % δ-феррита и 50 % вновь образованного мартенсита деформации из аустенита) [9].

Последеформационный нагрев всех рассматриваемых сталей приводит к распаду пересыщенного ОЦК-твердого раствора с выделением дисперсных интерметаллидных фаз, размер которых не превышает в условиях оптимального старения (обычно 500 °C) 8—10 нм. Однако, как показали проведенные электронно-микроструктурные исследования, интерметаллидные фазы, ответственные за упрочнение при старении, разные: Ni₃Ti в мартенситно-стареющей стали и упорядоченная фаза (Fe, Ni)Al типа B2 в аустенитной и аустенитно-ферритной сталях. Ки-



Рис. 2. Изменение прочностных свойств сталей при волочении на готовый размер

а — мартенситно-стареющая сталь ЗИ90-ВИ, протянутая с 0,4 до 0,10 мм *б* — аустенитная сталь 03X14H11K5M2ЮТ при волочении с 1,0 до 0,10 мм *в* — аустенитно-ферритная сталь 03X13H10K5M2Ю2Т, протянутая с 0,4 до 0,10 мм $I - \sigma_{\rm B}$; $2 - \sigma_{0,2}$; $3 - P_{\rm узл}/P_0$ Сплошные линии — деформированные образцы штриховые — деформированные с последующим старением при 500 °C



Рис. 3. Кинетика изменения механических свойств холоднодеформированной проволоки диаметром 0,10 мм в ходе старения при различных температурах

- а мартенситно-стареющая сталь ЗИ90-ВИ
- *б* аустенитная сталь 03Х14Н11К5М2ЮТ при *t* = 550 °С

 \boldsymbol{s} – аустенитно-ферритная сталь 03X13H11K5M2Ю2T $I - \sigma_{\rm B}; 2 - \sigma_{0,2}; 3 - P_{\rm Y3J}/P_0$



Рис. 4. Изменение прочности проволочных образцов различных марок сталей и сплавов во времени при t = 550 °C

I – углеродистая сталь Ст80; *2* – титановый сплав ВТ6;
 3 – мартенситно-стареющая сталь ЗИ90-ВИ

нетика изменения механических свойств изучаемых сталей в ходе старения при различных температурах (или температуре старения 550 °C) приведена на рис. 3. Видно, что кратковременный нагрев при температуре старения 550 °C для всех образцов не приводит к значительному разупрочнению, что предполагает возможность использования жидкофазных технологий для получения композиций «сталь алюминиевый сплав». Проведенные релаксационные испытания [10] показали высокую релаксационную стойкость исследуемых сталей до температур 450—550 °C. Большей теплостойкостью обладает аустенитно-ферритная сталь 03X13H10K 5M2Ю2T.

В армированных материалах главное назначение волокон — нести нагрузку, а матрицы — в передачи ее волокнам и распределении между ними. Механические свойства КМ определяются прежде всего свойствами волокна, а затем уже — матрицы. Для достижения эффекта упрочнения нужно, чтобы волокна имели более высокие прочность и модуль упругости, чем матрица [11, 12].

Характер разрушения КМ во многом отличается от чистых металлов и сплавов. На кривых растяжения композита можно выделить три участка: первый — соответствует упругому поведению как волокна, так и матрицы; на втором — волокно продолжает деформироваться упруго, а матрица ведет себя упругопластически; в пределах третьего участка и волокно, и матрица деформируются пластически. Если армирующие волокна способны деформироваться в матрице пластично, то относительное удлинение волокна при разрушении может превосходить экспериментальную величину $\varepsilon_{\rm B}$, определенную на отдельных волокнах вне матрицы. Это объясняется наличием гидростатической компоненты напряжения, создаваемой боковым давлением, которое оказывает на волокна пластичная матрица, предотвращая этим шейкообразование на волокнах.

Поведение волокон из мартенситно-стареющей стали исследовалось в матрицах из чистого алюминия и алюминиевого сплава АМг6 в интервале температур от -70 °C до +450 °C при изменении концентрации волокон от 6 до 36 об.%.

На рис. 4 показано изменение прочности проволочных образцов различного состава в зависимости от времени нагрева при t = 550 °C. Для предотвращения окисления нагрев осуществляли в вакууме. Испытания на разрыв проводили при комнатной температуре. Результаты показали, что у волокон из углеродистой стали (Ст. 80) при нагреве исходная прочность снижается почти на 50 %. Проволоки из титанового сплава ВТ6 также склонны к потери прочности после нагрева до 550 °C в отличие от волокон из стали ЗИ90-ВИ.

Композиции на алюминиевой основе с волокнами из мартенситно-стареющей стали ЗИ90-ВИ характеризуются следующими свойствами:

Предел прочности (σ _в) при содержании волокон 35 об. %, МПа1230
Удельная прочность $\sigma_{\rm B}/\rho$, км:
30 об.% волокон
40 об.% волокон
Относительное удлинение (δ), % :
8 об.% волокон8
35 об.% волокон2
Длительная прочность при 300 °C, МПа600
Скорость отн. ползучести, ч $^{-1}$ 1,28·10^{-2}
Прочность связи волокно-матрица, МПа40
Модуль упругости (расчетный), ГПа (32 об.% волокон) 110

Указанные композиции были получены путем пропитки упрочняющей сетки из мартенситно-стареющей стали расплавленным материалом матрицы в изложницу. Наиболее заметен эффект упрочнения алюминия был при повышенных температурах. Прочность алюминия и алюминиевого сплава резко убывает с увеличением температуры: $\sigma_{\rm B} = 450$ МПа при 20 °С и $\sigma_{\rm B} = 30{\div}40$ МПа при 370 °С. Алюминий, армированный волокнами из сплава ЗИ90-ВИ (32 об.%), при этих температурных условиях имеет предел прочности 1100 и 800 МПа соответственно.

Заключение

Полученные результаты указывают на возможность использования мартенситно-стареющей стали в качестве волокон для композиционных материалов на алюминиевой основе, а также на перспективность применения волокон из аустенитной и аустенитно-ферритной сталей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта молодых ученых УрФУ.

Литература

 Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: Строение, получение, применение. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002.

- Пат. 3753694 A (USA). Production of composite metallic / F. Ansuini, F. Badia, Donald D. Mac. 1973.
- Пат. 2243289 (РФ). Многослойный композиционный материал, способ получения многослойного композиционного материала и изделие, выполненное из него / М.Н. Каблов, И.Н. Фридляндер, Е.Ф. Волкова и др. 2004.
- Калашников И.Е., Болотова Л.К., Кобелева Л.И. и др. // Физика и химия обраб. материалов. 2009. № 6. С. 48.
- Grachev S.V. // Met. Sci. Heat Treat. 2005. T. 47, № 7-8.
 P. 289.
- 6. *Юшин В.Д., Бунова Г.З., Воронин С.В.* // Вестн. Сам. гос. аэрокосм. ун-та им. С.П. Королева. 2007. С. 223.
- Пат. 2430187 (РФ). Коррозионно-стойкая аустенитная сталь / Л.А. Мальцева, В.А. Шарапова, Т.В. Мальцева и др. 2010.
- Maltseva L.A., Sharapova V.A., Maltseva T.V. et al. // Met. Sci. Heat Treat. 2012. T. 53, № 11–12. P. 529.
- Mal'tseva L.A. // Russ. metallurgy (Metally). 2011. № 4. P. 307.
- 10. *Мальцева Л.А., Мальцева Т.В., Озерец Н.Н.* и др. // Науч.-техн. вестн. Поволжья. 2011. № 1. С. 144.
- 11. Лапшина С.Н., Митюшов Е.А., Романовская Е.М. // Вестн. Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Механика. 2003. С. 61.
- Справочник по композиционным материалам. В 2 т. Т. 2 / Под ред. Д. Любина. М.: Машиностроение, 1988.

УДК 673.15; 539.31 **DOI** 10.17073/0021-3438-2015-1s-46-49

ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В МЕДНЫХ И ЛАТУННЫХ ТРУБАХ ПОСЛЕ ВОЛОЧЕНИЯ

© 2015 г. Г.В. Шимов, Д.С. Ковин

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

Проведено моделирование процесса финишного короткооправочного волочения труб из латуни Л96 размером 8,0×0,2 мм. Рассчитаны распределения осевых остаточных напряжений по стенкам труб с помощью методики, использующей метод «расчленения тел» с учетом условия «совместности». Незначительные расхождения расчетов и результатов моделирования свидетельствуют о том, что предлагаемая методика адекватно описывает процесс возникновения в стенках труб остаточных напряжений и может применяться для оценки их уровня.

Ключевые слова: медные и латунные трубы, волочение, остаточные напряжения, коррозионное растрескивание, методика расчета, распределение напряжений, температурное расширение, упругая релаксация.

There was conducted simulation of process of final fixed plug drawing relating to tube from brass L96 with dimensions $8,0\times0,2$ mm. There were calculated residual stresses distribution on pipes walls with the aid of procedure that used method of «dissection of solids», taking into account condition of «conformity». Insignificance discrepancies of calculations and results of stimulation testified that offered procedure is adequately described process of residual stresses occurrence in tubes walls, and could be applied for the assessment of its level.

Keywords: copper and brass tubes, drawing, residual stresses, stress-corrosion facture, calculation procedure, distribution of stresses, thermal expansion, elastic relaxation.

Введение

Холоднодеформированные медные сплавы могут растрескиваться без каких-либо внешних факторов, часто даже при хранении их на складе. Особенно резко склонность к самопроизвольному трещинообразованию выражена у латуней [1]. Достаточно очень слабого коррозионного воздействия, например загрязнения атмосферы небольшим количеством аммиака или сернистого газа, чтобы вызвать растрескивание латунных труб, особенно в условиях их нагружения [2, 3]

Традиционная технологическая схема производства латунных труб для теплообменных аппаратов, характерная для отечественных заводов цветной металлургии, включает на финишной стадии волочение на короткой оправке или без оправки и светлый отжиг. В процессе волочения в стенке трубы формируется определенное распределение остаточных напряжений, которое при последующей термической обработке (TO) может приводить к искривлению труб и их растрескиванию. TO не гарантирует полной релаксации остаточных напряжений, а в некоторых случаях после отжига в бунтах при размотке в витках труб могут возникать еще большие растягивающие остаточные напряжения [4]. Кроме того, часть труб — как медных, так и латунных, например трубки радиаторные, изготавливаемые по ГОСТ 529, поставляются в твердом состоянии, т.е. без проведения финишной ТО.

В соответствии с существующей нормативной документацией в ОАО «Ревдинский завод по обработке цветных металлов» (г. Ревда) трубы латунные для теплообменных аппаратов подвергаются контролю на наличие растягивающих остаточных напряжений методом аммиачной пробы в соответствии с ГОСТ 21646-2003. Суть испытаний заключается в выдержке образцов труб в растворе хлористого аммония и их визуальном осмотре по истечении определенного времени. При отсутствии на поверхности труб продольных трещин испытание считается пройденным.

Необходимо отметить, что применяемый способ

Шимов Г.В. – ассистент кафедры обработки металлов давлением УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-46-24. E-mail: geosh@bk.ru. Ковин Д.С. – магистрант этой же кафедры. E-mail: wertlos@mail.ru. не обеспечивает высокой достоверности результатов. Его главный недостаток состоит в том, что не отображается полная картина распределения остаточных напряжений по стенке трубы, а также не выявляется уровень остаточных напряжений 1-го и 2-го рода. Отсутствие продольных трещин на наружной поверхности труб после испытания свидетельствует лишь о невысоком уровне растягивающих напряжений в поверхностном слое, однако не характеризует состояние внутренней поверхности трубы, где напряжения могут достигать больших значений, снижая ее эксплуатационную стойкость [5, 6]. Следует учитывать, что на коррозионную стойкость влияют как тангенциальные, так и осевые остаточные напряжения.

Существует множество методик измерения уровня остаточных напряжений. Так, широкое распространение получил метод кольцевой пробы [7]. Однако он имеет ряд недостатков, например не дает полной информации о напряженном состоянии. В частности, определяются только усредненные по толщине стенки значения тангенциальных напряжений. По результатам этих измерений невозможно установить их величину в поверхностном слое, в то время как именно поверхностные растягивающие напряжения провоцируют развитие коррозии [8, 9]. К тому же если эпюра тангенциальных напряжений симметрична относительно средней линии сечения трубы, то после разрезки кольца его диаметр не изменяется, и будет сделан вывод об отсутствии напряжений. На самом же деле большие остаточные напряжения могут быть уравновешены по изгибающему моменту, и метод кольцевой пробы покажет их отсутствие.

Целью работы являлась разработка аналитической методики расчета распределения остаточных напряжений в стенке труб с учетом релаксации трубы после выхода из очага деформации.

Методика исследования распределения остаточных напряжений

Для теоретического анализа распределения остаточных напряжений в прутках и трубах известен метод «расчленения тел» [7], когда труба представляется в виде совокупности вставленных друг в друга цилиндров, имеющих толщину стенки $h_i = h/n$, где h — толщина стенки трубы, n — число слоев.

Было проведено компьютерное моделирование процесса волочения на короткой оправке с использованием программного комплекса DEFORM и получена информация о распределении степени деформации и температуры по сечению стенки трубы. Задача была решена в упругопластической постановке, что позволило проследить упругие нагрузки в очаге деформации, а также увидеть поле остаточных напряжений. Форма инструмента и граничные условия при постановке задачи были максимально приближены к реальным. Кроме этого учитывались температурные зависимости модуля упругости и коэффициента температурного расширения. Сетка конечных элементов была подобрана таким образом, чтобы стенку трубы было удобно разбить на «слои». Распределение степени деформации по стенке трубы представлено на рис. 1.

Волочение осуществлялось со скоростью 145 м/мин при коэффициенте трения $\mu = 0,06$ с вытяжкой 1,44. Коэффициент теплопередачи от трубы к волоке принят равным $\alpha = 10$ кВт/(м²·K), а коэффициент конвективной теплоотдачи — $\alpha_{\rm K} = 50$ кВт/(м²·K).

На рис. 2 приведено распределение осевых остаточных напряжений по стенке трубы после волочения, полученное при моделировании в DEFORM.

Решение задачи с разными граничными условиями показало, что при увеличении обжатия, как и при увеличении коэффициента трения, градиент степени деформации и температуры по сечению стенки трубы возрастает. Контактное трение в первую очередь разогревает поверхность, что повышает уровень растягивающих остаточных напряжений в поверхностных слоях при тепловой разгрузке трубы.

Рассчитаем распределение остаточных напряжений теоретически и сравним с результатами моделирования. Суть релаксации заключается в том,



Рис. 1. Распределение степени деформации по стенке трубы размером 8,0×0,2 мм из латуни Л96 после волочения



Рис. 2. Распределение осевых остаточных напряжений по стенке трубы размером 8,0×0,2 мм из латуни Л96 после волочения по данным DEFORM

что, поскольку слои связаны друг с другом, деформация одного слоя неизбежно приводит к деформации соседних слоев. Для того чтобы методика и модель релаксации в целом были правильными, введем условие одновременной деформации слоев. Оно хорошо иллюстрируется стержневой системой, когда два одинаковых стержня жестко крепятся торцами между двумя параллельными планками. При этом температура одного стержня, например, больше, чем другого. При температурной релаксации стержень с более высокой температурой будет стремиться укоротиться сильнее, а второй будет ему препятствовать. В результате после охлаждения в первом стержне возникнут сжимающие осевые остаточные напряжения, а во втором — растягивающие [7].

Рассмотрим процесс релаксации трубы, состоящей из слоев, имеющих различные температуры и степени деформации. В момент выхода из волоки представим трубу как систему слоев, подвергающуюся деформационной и температурной релаксации. Схема релаксации показана на рис. 3. Для оценки уровня остаточных напряжений в слоях необходимо знать конечную длину трубы после релаксации $l_1 = l_0 - \Delta l$. Искомой величиной назначим абсолютное изменение длины трубы Δl .

При постановке задачи учтем, что внутренние слои после волочения на короткой оправке имеют бо́льшую степень деформации и разогреваются сильнее, чем внешние, из-за действия сил трения. Таким образом, внутренние слои в момент выхода трубы из волоки укорачиваются интенсивнее наружных. Изменение длины слоя после выхода тру-



Рис. 3. Схема релаксации трубы по методу «расчленения тел» с учетом условия «совместности деформации» слоев

бы из волоки без учета совместности деформации составит

$$l_{\kappa i} = l_0 \left(\frac{\sigma_{si}}{E_i} + \beta_i \Delta t_i \right), \quad l_{\kappa j} = l_0 \left(\frac{\sigma_{sj}}{E_j} + \beta_j \Delta t_j \right), \quad (1)$$

где σ_{si}/E_i , σ_{sj}/E_j — упругая релаксация соответственно *i*-го и *j*-го слоев; Δt_i , Δt_j — разность между начальной и конечной температурами релаксации *i*-го и *j*-го слоев; l_0 — начальная длина трубы; β_i , β_j — коэффициенты температурного расширения *i*-го и *j*-го слоев.

Учтем тот факт, что слои связаны друг с другом, поэтому внутренние упруго «тянутся» наружными слоями, а наружные, в свою очередь, упруго «сжимаются» внутренними. В результате длина всех слоев составит $l_1 = l_0 - \Delta l$.

Зададим ориентировочное значение Δl исходя из средней длины слоев после релаксации, для того чтобы можно было условно разделить слои на «удлиняющиеся» (обозначим их индексом *i*) и «укорачивающиеся» (обозначим их индексом *j*). Тогда относительная деформация (удлинение) слоев, длина которых ($l_0 - l_{\kappa i}$) меньше, чем l_1 , будет равна

$$e_i = (l_{\kappa i} - \Delta l) / (l_0 - l_{\kappa i}).$$
⁽²⁾

Аналогично, относительная деформация (укорочение) слоев, длина которых $(l_0 - l_{\rm Kj})$ больше, чем l_1 , составит

$$e_{j} = (\Delta l - l_{\rm Kj})/(l_{0} - l_{\rm Kj}).$$
(3)

Переходя от деформаций к силам P_i и P_j , действующим в системе, получаем условие равновесия:

$$\sum_{i=1}^{n} e_i F_i E_i = \sum_{j=1}^{n} e_j F_j E_j,$$
(4)

где *F_i* и *F_i* — площади поперечного сечения «удлиня-

ющихся» и «укорачивающихся» слоев соответственно, E_i и E_i — модули упругости для этих слоев.

Подставив выражения (1)—(3) в формулу (4), получаем

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{l_0 \left(\frac{\sigma_{si}}{E_i} + \beta_i \Delta t_i \right) - \Delta l}{l_0 - l_0 \left(\frac{\sigma_{si}}{E_i} + \beta_i \Delta t_i \right)} F_i E_i =$$

$$= \sum_{j=1}^{n} \frac{\Delta l - l_0 \left(\frac{\sigma_{sj}}{E_j} + \beta_j \Delta t_j \right)}{l_0 - l_0 \left(\frac{\sigma_{sj}}{E_j} + \beta_j \Delta t_j \right)} F_j E_j.$$
(5)

Из условия равновесия находим абсолютное укорочение или удлинение трубы Δl . Зная Δl , несложно определить истинную относительную деформацию слоев, подставив найденное значение Δl в выражения (2) и (3), и упругие остаточные напряжения в каждом слое по отдельности по формулам

$$\sigma_i = (-\beta_i t_i + e_i) E_i, \quad \sigma_j = (-\beta_j t_j + e_j) E_j.$$
(6)

Обсуждение результатов расчета

Распределение осевых остаточных напряжений по стенке трубы, рассчитанное по данной методике, представлено на рис. 4.

Далее можно рассчитать распределение радиальных и тангенциальных остаточных напряжений по известной методике [10]. Анализируя полученные распределения на рис. 2 и 4, можно сделать вывод,



Рис. 4. Распределение осевых остаточных напряжений по стенке трубы размером 8,0×0,2 мм из латуни Л96 с учетом условия «совместности деформации»

что ошибка расчета по сравнению с моделированием не превышает 4 %. Полная информация о величине, знаке и характере распределения остаточных напряжений в медных и латунных трубах дает возможность правильно оценивать эксплуатационную надежность продукции, а также позволяет рассматривать технологические процессы производства более разнопланово.

Заключение

Таким образом, проведено математическое моделирование процесса финишного волочения и рассчитано поле остаточных напряжений в стенке труб размером 8,0×0,2 мм из латуни Л96. Предложена методика расчета, позволяющая несложным способом определять полное распределение остаточных напряжений по стенке трубы. Результаты расчета с высокой точностью совпадают с результатами моделирования. Можно считать, что модель и методика расчета корректно описывают процесс релаксации и пригодны для определения остаточных напряжений в трубах и прутках.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 11.1369.2014/К от 18.07.2014 (номер государственной регистрации 114122470051).

Литература

- Lawrence S.J., Bodnar R.L. // Adv. Mater. Process. 1997. Vol. 151, № 2. P. 29.
- 2. Mori G. // Corros. Sci. 2005. Vol. 47, № 9. P. 2099.
- 3. *Rao T.S., Nair K.V.K.* // Ibid. 1998. Vol. 40, № 11. P. 1821.
- 4. *Мочалов Н.А., Белов М.И., Маслов С.Н.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2002. № 1. С. 24.
- Соколов И.А., Уральский В.И. Остаточные напряжения и качество металлопродукции. М.: Металлургия, 1981.
- *Tropotov A.V.* // Met. Sci. Heat Treat. 2006. Vol. 48, № 1-2.
 P. 31.
- 7. Биргер И.А. Остаточные напряжения. М.: Машгиз, 1963.
- 8. *Абрамов В.В.* Остаточные напряжения и деформации в металлах. М.: Машгиз, 1963.
- 9. *Поздеев А.А., Няшин Ю.И., Трусов П.В.* Остаточные напряжения: Теория и приложения. М.: Наука, 1982.
- 10. Буркин С.П., Шимов Г.В. // Сталь. 2012. № 5. С. 72.

УДК 621.791 DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-50-56

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ В СОЕЛИНЕНИИ ИЗ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СПЛАВОВ

© 2015 г. А.Г. Илларионов, О.А. Оленева, С.М. Илларионова, М.С. Карабаналов

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

Методами растровой электронной микроскопии, микродюрометрии, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов изучено изменение структуры, химического и фазового составов по сечению паяного серебряным припоем соединения «титановый сплав – нержавеющая сталь». Показано, что за счет взаимной диффузии химических элементов, входящих в припой (Ag, Cu) и сплав ПТЗВ (Ti, Al, V), формируется диффузионная зона со структурой эвтектоидного типа (α + интерметаллид Ti₂(AgCu)) с дюрометрическими характеристиками, близкими к основному металлу ПТ3В. Со стороны нержавеющей стали Х18Н10Т образуется диффузионная зона с характерными слоями: слой припоя Ад-Си, обедненный медью, с частицами интерметаллида TiAg; слой на основе комплексного интерметаллида Ti(CuFe); слой на основе комплексного интерметаллида Ti(FeNi); слой на основе интерметаллида Ti(Fe, Cr)2; слой из тройного соединения $Ti_5Cr_8Fe_{16}$ переменной растворимости; слой стали, обогащенный по хрому, с трехфазной $\alpha + \gamma + \sigma$ -структурой. Наличие интерметаллидных соединений в диффузионной зоне со стороны стали способствовало повышению микродюрометрических характеристик по сравнению с основным металлом Х18Н10Т.

Ключевые слова: псевдо-α-титановый сплав, нержавеющая аустенитная сталь, серебряный припой, диффузионная зона, электронная микроскопия, рентгенография, структура, фазы, интерметаллидные соединения, микрорентгеноспектральный анализ, микротвердость.

By means of methods of scanning electron microscopy, microhardness, X-ray and electron microscope analysis were studied changes of structure, chemical and phase composition for gradient of soldering by silver solder joint «titanium alloy-stainless». There was demonstrated that owing to interdiffusion of chemical elements, containing in solder (Ag, Cu) and alloy PT3V (Ti, Al, V) is formed diffusion zone with structure of eutectoid type (α + Ti₂(Ag, Cu) intermetallide) with microhardness characteristic with close to the basic metal PT3V. On the side of stainless 18Cr10NiTi is formed diffusion zone with following layers: solder layer Ag-Cu, with depleted copper layer, and particles of intermetallide TiAg; layer on the base of intermetallic compound Ti (CuFe); layer on the base of intermetallic compound Ti (FeNi); layer on the base of intermetallic compound Ti (Fe, Cr)₂; layer from tertiary compounds Ti₅Cr₈Fe₁₆ of variable solubility; layer of steel, enriched by chromium, with three phase structure $\alpha + \gamma + \sigma$. Availability of intermetallic compounds in diffusion zone from the side of steel contributed to increasing of microhardness in comparison with the basic metal 18Cr10NiTi.

Keywords: pseudo- α -titanium alloy, stainless austenitic steel, silver solder, diffusion zone, electron microscopy, X-ray, structure, phases, intermetallic compounds, electron microprobe analysis, microhardness.

Введение

аустенитные стали относятся к числу коррозионностойких материалов, широко используемых в промышленности. Получение композиционных соединений «титановый сплав — нержавеющая сталь»

Титановые псевдо-а-сплавы и нержавеющие является перспективным направлением в области создания облегченных многофункциональных конструкций для изделий ракетной и атомной техники, сверхзвуковой авиации, морских систем, химико-перерабатывающего производства [1, 2],

> Илларионов А.Г. – канд. техн. наук, доцент кафедры термообработки и физики металлов Института материаловедения и металлургии УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19). E-mail: illarionovag@mail.ru. Оленева О.А. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: olenevaolga@mail.ru. Илларионова С.М. – зав. лабораторией этой кафедры. E-mail: svetlana.illarionova.66@mail.ru. Карабаналов М.С. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: m.s.karabanalov@urfu.ru.

у которых внутренняя и внешняя поверхности работают при разных условиях эксплуатации. Непосредственное соединение сплавов титана со сталью известными способами сварки плавлением практически исключено [3] из-за незначительной взаимной растворимости титана и железа при низких температурах, приводящей к выделению интерметаллидных фаз, что влечет охрупчивание сварного шва и его растрескивание. Более широко применяются соединения сплавов титана со сталью и интерметаллидами, полученные в твердом состоянии — диффузионной сваркой давлением, взрывом [4-7], а также пайкой припоями на основе алюминия [8], меди [9], серебра [10], при которых можно избежать (или снизить влияние) негативного эффекта охрупчивания, роста зерна, хотя проблема образования интерметаллидных фаз остается и изучена не в полной мере. При этом использование припоев на основе серебра имеет преимущества перед алюминиевыми и медными припоями по коррозионной стойкости, тепло- и электропроводности. В связи с этим в данной работе исследованы особенности формирования структуры, химического, фазового составов и дюрометрических характеристик в соединении «титановый псевдо-α-сплав — нержавеющая аустенитная сталь», полученном пайкой серебряным припоем.

Материалы и методики исследования

В качестве материалов для получения паяного соединения применяли серебряный припой системы Ag—Cu, псевдо-α-титановый сплав ПТ3В и нержавеющую сталь X18H10T, плакированную тонким слоем титана из-за необходимости активизации диффузионных процессов при пайке вследствие отсутствия взаимной растворимости серебра в твердом и жидком состояниях в железе [11]. Пайку проводили в вакууме при температуре, близкой к температуре плавления припоя.

В работе использовали оптический микроскоп «Neophot» с приставкой микротвердости, растровый электронный микроскоп JSM6990 с приставкой для микроанализа, рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М.

Результаты и их обсуждение

Микроструктурный анализ диффузионной зоны (ДЗ), возникшей при пайке в области «сереб-

ряный припой — сплав ПТЗВ», показал, что она имеет типичную эвтектоидную структуру, измельчающуюся при приближении к основному металлу (ОМ) со стороны ПТЗВ, с характерной пластинчатой α-структурой и тонкими межпластинчатыми прослойками β-твердого раствора (рис. 1, а). Ширина диффузионной зоны составляет порядка 60 мкм. Со стороны стали Х18Н10Т диффузионная зона более сложная (рис. 2, а), так как формируется за счет взаимодействия трех составляющих: серебряный припой, плакирующее покрытие из титана, нержавеющая сталь. Количество различных образующихся диффузионных слоев между серебряным припоем и сталью, исходя из различий контраста, наблюдаемого в растровом электронном микроскопе, — не менее 6. Ширина диффузионной зоны ýже, чем со стороны сплава ПТЗВ, и составляет не более 15 мкм. Основной металл стали Х18Н10Т характеризуется типичной структурой (не приведена) из равноосных аустенитных зерен со средним размером 20 мкм с двойниками отжига внутри, а также отдельными выделениями нитридов и карбидов титана.

Расчет дифрактограмм, снятых с основного металла сплава ПТЗВ, стали Х18Н10Т и околодиффузионных зон со стороны этих металлов, прилегающих к серебряному припою, показал, что при продвижении от ОМ титанового сплава ПТЗВ к зоне спая период а ГПУ-решетки α-фазы снижается от 0,2946 до 0,2907 нм, а период с — возрастает с 0,4672 до 0,4700 нм. Это приводит к увеличению отношения параметров с/а от 1,586 до 1,617, что может несколько уменьшить пластические свойства α-фазы, так как в этом случае снижается возможность призматического и пирамидального скольжений [12]. Период ГЦК-решетки аустенита (а,) в стали повышается с 0,3582 (OM) до 0,3606 нм вблизи контактной поверхности с припоем. Данные изменения периодов решетки α- и γ-фаз, очевидно, связаны с перераспределением химических элементов сплавов и припоя в диффузионных зонах спаев (см. рис. 1, 2).

Анализ полученных методом микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) кривых распределения элементов по сечению паяного соединения показал, что вблизи зоны контакта припоя с ПТЗВ преимущественно идет диффузия серебра и меди, содержащихся в припое, в титановый сплав и в меньшей степени — диффузия Ti, Al и V в припой (см. рис. 1). При этом изменение концентраций Ti,



Ад и Си в диффузионной зоне носит немонотонный характер (см. рис. 1, δ). Вероятно, это происходит из-за попадания зонда при анализе в области с разными фазами в эвтектоидной структуре, имеющими различное содержание элементов. Это подтвердил локальный MPCA (см. табл. 1). Сопоставление данных MPCA и структуры, с которых они получены, позволяет сделать следующие заключения о формировании фазового состава со стороны сплава ПТЗВ при пайке.

В припое наибольший диффузионный путь преодолевает медь, которая фиксируется как в α-фазе основного металла, так и βпрослойках, обогащенных ванадием и обедненных алюминием, в то время как присутствие серебра в этих составляющих не обнаружено. Более активная, по сравнению с серебром, диффузия меди в титановом сплаве, очевидно, связана с ее меньшими атомным размером ($r_{Cu} = 0,128$ нм, $r_{Ag} =$ = 0,144 нм) и атомной массой (*M*_{Cu} = 63,55, *M*_{Ag} = 107,87). При этом содержание меди в β-фазе выше, чем в α-фазе, вследствие того, что медь является эвтектоидообразующим β-стабилизатором [13]. Как отмечалось выше, структура диффузионной зоны со стороны ПТЗВ сходна с эвтектоидом и, исходя из соотношения основных элементов в его светлых пластинах (Ti/(Ag + Cu) ~ 2/1) и темных межпластинчатых областях (основа-титан с повышенным содержанием алюминия и пониженной по отношению к β-фазе долей ванадия + до 10 % (Си + + Ад)), указанная ДЗ — это эвтектоид α + Ti₂(Ag, Cu).

О том, что возможно образование комплексного интерметаллида Ti₂(Ag, Cu), в котором серебро и медь замещают друг друга, свидетельствуют данные работ [14, 15], в соответствии с которыми двойные интерметаллиды Ti₂Ag, Ti₂Cu являются изоструктурными (относятся к структурному типу MoSi₂) и имеют неограниченную растворимость друг в друге. Образование интерметаллида Ti₂(Ag, Cu) с повышенным содержанием, по отношению к составу припоя, меди приводит к обеднению ею

Nº	№ бласти Область съемки		Содержание химических элементов, ат.%						
области			Al	V	Ag	Cu	Прочие		
1	Основной металл ПТ3В	90,64	7,6	1,76	_	_	_		
2	Пластина α-фазы вблизи ДЗ	88,77	9,06	1,13	_	1,04	_		
3	β-прослойка ОМ вблизи ДЗ	83,57	4,54	8,28	_	3,21	0,47 (Fe)		
4	Между пластинами в эвтектоиде в ДЗ ближе к ОМ ПТЗВ	87,48	8,2	0,9	1,53	1,9	_		
5	Между пластинами в эвтектоиде	84,03	7,78	2,06	3,05	3,07	_		
6	Пластина в эвтектоиде	58,42	2,47	_	24,14	14,97	_		
7	Зона со стороны припоя, прилегающая к ДЗ	1,71	_	_	1,89	96,4	_		
8	Припой Ag–Cu	_	_	_	5,46	94,54	_		

Таблица 1

Результаты МРСА в диффузионных зонах (см. рис. 1, а) в области «сплав ПТЗВ-припой Ад-Си»

областей припоя, прилегающих к диффузионной зоне (см. табл. 1).

Исходя из анализа данных MPCA (рис. 2 и табл. 2) в области «Ag—Cu-припой—Ti-прослойка—сталь X18H10T» следует отметить активную диффузию титана как в сторону припоя, так и стали, а также меди, железа и никеля в прослойку титана и практически отсутствие диффузии хрома из стали в титан. При этом со стороны стали формируется тонкий диффузионный слой, обогащенный хромом и обедненный никелем.

Сопоставляя зоны съемки (см. рис. 2, *a*) и соответствующие им данные табл. 2, можно следующим образом интерпретировать развитие диффузионных процессов при пайке со стороны стали. В зоне *I* припоя Ag—Cu, прилегающей к прослойке титана, наблюдается некоторое обеднение по меди (разница с исходным содержанием составляет до 1,5 ат.%), повидимому из-за ее активной диффузии в титановую прослойку. Образовавшиеся при пайке частицы сферической формы (зона 2), расположенные в припое и на границе раздела с ним, представляют собой интерметаллид TiAg, легированный железом и медью.

Зона *3*, характеризующая переходный слой между припоем и исходной прослойкой титана, имеет сильное обогащение по меди (до 29 ат.%) и повышенное содержание железа (до 10 ат.%) и серебра (до 12 ат.%) — последнее мы связываем с возможной «подсветкой» при MPCA с этой области со стороны припоя Ag—Cu. Если исключить из рассмотрения долю серебра (из-за «подсветки»), то суммарное содержание меди и железа (в ат.%) практически

находится на уровне титана, что соответствует по стехиометрии образованию соединения Ti(CuFe) с небольшими добавками никеля, хрома и алюминия. Указанное соединение, согласно [16], является стабильным в системе Ti-Fe-Cu. Рассуждая аналогичным образом, можно утверждать, что в ходе пайки вся прослойка титана (зона 4) превратилась в комплексный интерметаллид Ті(CuFe) с переменным составом по железу и меди, дополнительно легированный никелем, серебром и хромом, а затем в аналогичный интерметаллид Ti(FeNi) (зона 5), в котором медь замещается железом, никелем, а также хромом в пределах растворимости. Тонкая зона 6 по своему стехиометрическому составу близка к интерметаллидному соединению (Fe, Cr)₂Ti, а зона 7к тройному соединению $Ti_5Cr_8Fe_{16}$ (в пересчете на 100 % оно соответствует 55Fe-27,5Cr-17,5Ti), данные соединения являются равновесными в системе Fe—Cr—Ti [17]. Зона 8, прилегающая к нержавеющей стали, обогащена по хрому и согласно диаграмме Fe-Cr-Ni [18] может представлять собой трехфазную область $\alpha + \gamma + \sigma$. Далее идет основной металл с аустенитной структурой (зона 9) (см. рис. 2).

Как видно из проведенного анализа, в процессе пайки диффузионная зона со стороны области «Ag—Cu-припой—Ti-прослойка—сталь X18H10T» имеет многослойную структуру из следующих диффузионных слоев (по мере продвижения от припоя к стали):

— слой припоя Ag—Cu, обедненный по меди, с частицами интерметаллида TiAg, легированных железом и медью;



Рис. 2. Структура и спектры химических элементов (*a*), распределение по сечению паяного соединения основных химических элементов (*б*), входящих в припой и плакированную сталь, в области «Аg–Си-припой (более светлый) – прослойка титана – X18H10T»



слой, состоящий из комплексного интерметаллида Ti(CuFe)
 с добавками Ni, Cr, Ag, Al, в который превратилась прослойка
 титана в результате диффузии
 элементов со стороны припоя и стали;

 слой, представленный комплексным интерметаллидом Ti(FeNi), легированным Cu, Fe, Cr в пределах растворимости;

— слой из интерметаллида Ti(Fe, Cr)₂, легированного Ni, Mn, Si и Al;

— слой из тройного соединения $Ti_5Cr_8Fe_{16}$, имеющего переменную растворимость, с добавками Ni, Mn и Si;

— слой стали, обогащенный по хрому, с трехфазной $\alpha + \gamma + \sigma$ -структурой.

Полученные результаты хорошо коррелируют с изменением микротвердости по сечению паяного соединения (рис. 3).

Со стороны сплава ПТЗВ в диффузионной зоне величина HV меняется незначительно и сильно уменьшается всеребряном припое (см. рис. 3). Со стороны стали картина несколько иная — в тонкой диффузионной зоне микротвердость достаточно сильно возрастает. Такое различие связано с тем, что со стороны титана преимущественно формируется эвтектоидная структура α + Ti₂(AgCu), которая, как известно [19], не дает существенного упрочнения, а со стороны стали происходит образование интерметаллидов типа Ti(CuFe), Ti(FeNi), Ti(Fe,Cr)₂, обладающих более высокими дюрометрическими характеристиками, чем аустенитная матрица. Кроме того, зона, обогащенная хромом, также может приводить к упрочнению за счет образования легированного феррита с выделениями σ-фазы. Что касается припоя

2 avra	Содержание химических элементов, ат.%									
зона	Fe	Cr	Ni	Mn	Ti	Si	Al	Cu	Ag	
Припой	_	-	_	_	_	_	_	5,46	94,54	
1	_	_	_	_	_	_	_	3,97	96,03	
2	0,98	_	_	_	52,43	_	_	3,02	43,58	
3	9,89	0,95	4,27	_	40,9	_	2,69	29,07	12,23	
4	16,37	1,34	6,0	_	48,86	_	1,31	20,12	6	
5	28,31	10,96	6,82	_	50,61	0,32	_	_	_	
6	48,31	10,33	5,07	0,68	31,26	3,05	0,36	_	_	
7	56,84	22,63	4,35	1,28	13,67	1,22	_	_	_	
8	65,16	26,61	4,46	0,86	1,8	0,5	0,61	_	_	
9 (X18H10T)	66,59	19,40	10,77	1,09	0,93	1,12	_	_	_	

Таблица 2 Результаты МРСА в диффузионных зонах (см. рис. 2, *a*) в области «Ад-Си-припой – Ті-прослойка – Х18Н10Т»



Рис. 3. Изменение микротвердости по сечению паяного соединения

Ag—Cu, то он имеет очень низкие микродюрометрические характеристики (менее 700 МПа).

Заключение

Установлено, что в исследованном паяном Ag— Си-припоем соединении «титановый сплав ПТ3В аустенитная сталь X18H10T, плакированная титаном» со стороны сплава ПТ3В за результате взаимной диффузии химических элементов, входящих в припой (Ag, Cu) и титановый сплав (Ti, Al, V), формируется диффузионная зона шириной около 60 мкм со структурой эвтектоидного типа α + интерметаллид Ti₂(AgCu) с прочностью, близкой к основному металлу ПТ3В. Со стороны стали в результате диффузии плакирующей прослойки титана в серебряный припой и сталь X18H10T образуется диффузионная зона шириной около 15 мкм, состоящая из следующих слоев (от припоя к стали): слой припоя, обедненный медью, с частицами интерметаллида TiAg; слой на основе комплексного интерметаллида Ti(CuFe); слой на основе комплексного интерметаллида Ti(FeNi); слой на основе интерметаллида Ti(Fe, Cr)₂; слой из тройного соединения Ti₅Cr₈Fe₁₆, имеющего переменную растворимость; слой стали,

обогащенный по хрому, с трехфазной $\alpha + \gamma + \sigma$ -структурой. Наличие сложных интерметаллидных соединений в диффузионной зоне со стороны стали X18H10T способствует повышению в 1,2—1,3 раза микродюрометрических характеристик по сравнению с нержавеющей сталью.

Авторы выражают признательность Минобрнауки РФ за поддержку в рамках выполнения госзадания УрФУ № 2014/236 и главному научному сотруднику Института физики металлов УрО РАН Б.А. Гринберг за предоставление материала для исследований.

Литература

- 1. Boyer R. // Mater. Sci. Eng. A. 1996. Vol. 213 (1–2). P. 103–114.
- 2. *Schwartz M.* Brazing: For the engineering technologist. 2-nd ed. Ohio: Materials Park, ASM International, 2003.
- 3. Гуревич С.М., Замков В.Н., Блащук В.Е. и др. Метал-

лургия и технология сварки титана и его сплавов / Под ред. В.Н. Замкова. 2-е изд., доп. и перераб. Киев: Наук. думка, 1986.

- 4. *Рыбин В.В, Семенов В.А., Семенов А.Н.* и др. // Вопр. материаловедения. 2003. № 2 (34). С. 13.
- 5. *Рыбин В.В., Семенов В.А., Семенов А.Н.* и др. // Там же. 2004. № 2 (38). С. 47.
- 6. *Рыбин В.В., Семенов В.А., Семенов А.Н.* и др. // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 99, № 2. С. 82.
- 7. Беляев В.И., Чигринова Н.М. // Цв. металлы. 1981. № 11. С. 51.
- Elrefaey L., Wojarski J., Pfeiffer W. // Weld. J. 2013. Vol. 92, № 5. P. 148.
- Elrefaey L., Wojarski W. // J. Mater. Eng. Perform. 2012. Vol. 21, № 5. P. 696.
- Liu C.C., Ou C.L., Shiue R.K. // J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37, № 11. P. 2225.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.

- 12. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Мир, 1979.
- Колачев Б.А., Ливанов Б.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005.
- 14. Jialin Y., Keyzer J., Kubaschewski O. et al. Ag-Cu-Ti (Silver-Copper-Titanium) / Eds. G. Effenberg, S. Ilyenko. Mater. Sci. Int. Team (MSIT). Springer Materials-The Landolt-Börnstein. http://www.springermaterials.com. DOI: 10.1007/978-3-540-47004-5_10.
- 15. Еременко В.Н., Буянов Ю.И., Панченко Н.М. // Порошк. металлургия. 1970. № 5. С. 73.
- Van Beek J.A., Kodentsov A.A., Van Loo F.J.J. // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 217. P. 97.
- Raghavan V. // Phase Diagrams Ternary Iron Alloys. Indian Inst. Met. 1987. № 1. P. 43.
- Raynor G.V., Rivlin V.G. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. Vol. 2, № 1. P. 90.
- Гришин Л.В., Лашко С.В. // Пайка в приборостроении: Сборник. М.: Моск. дом науч.-техн. пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского, 1964. С. 86—98.

УДК 548.736.398 DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-57-60

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ Cu-Sn-In-Bi-Pb

© 2015 г. О.А. Чикова, В.С. Цепелев, В.В. Вьюхин, К.Ю. Шмакова

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

Методом крутильных колебаний изучена температурная зависимость кинематической вязкости сплавов Cu–Sn–In–Bi– Pb эквиатомных составов в интервале 600–1300 °C в режимах нагрева и охлаждения. Обнаружено расхождение температурных зависимостей кинематической вязкости, отвечающих режимам нагрева и охлаждения, а также скачкообразное изменение характеристик вязкого течения (энергии активации вязкого течения и энтропийного множителя в уравнении Аррениуса) в режиме нагрева образца.

Ключевые слова: жидкий сплав, кинематическая вязкость, уравнение Аррениуса, микронеоднородность.

By means of torsional oscillation was studied temperature dependence of kinematic viscosity of equiatomic alloys Cu-Sn-In-Bi-Pb in the range of 600–1300 °C during heating and cooling regimes. There was detected discrepancy of temperature dependence for kinematic viscosity, corresponding to regimes of heating and cooling, as well as stepwise variation of characteristics of viscous flow (activation energy of viscous flow and entropy factor in Arrhenius equation) during sample heating.

Keywords: liquid melt, kinematic viscosity, Arrhenius equation, micro heterogeneity.

Введение

Известно, что при температурах выше ликвидуса в жидких металлических сплавах в течение длительного времени могут существовать неоднородности химического состава, возникающие при плавлении двухфазного твердого образца. Как показывают дифракционные эксперименты, эти неоднородности имеют субмикроскопический масштаб и могут быть представлены в виде дисперсных частиц, которые отличны по элементному составу от остального расплава и существуют благодаря наличию избыточной свободной энергии на их границе.

Для разрушения микронеоднородностей нужны перегревы жидкого металла над линией ликвидус до определенной для каждого состава температуры (назовем ее t^*) или иные энергетические воздействия. После такого перегрева расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла.

Экспериментально установлено, что разрушение микронеоднородностей обычно сопровождается аномалиями температурных зависимостей свойств жидкого металла, в частности вязкости. Так, обнаружено расхождение температурных зависимостей кинематической вязкости бинарных металлических расплавов, соответствующих режимам нагрева и последующего охлаждения образца, скачкообразное изменение характеристик вязкого течения (энергии активации вязкого течения и энтропийного множителя в уравнении Аррениуса) в режиме нагрева образца. Температуру t^* , отвечающую необратимому разрушению микронеоднородностей, в этом случае определяли по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения.

В многокомпонентных металлических расплавах также выявлены аномалии аналогичного ха-

Чикова О.А. – докт. техн. наук, профессор кафедры физики Института фундаментального образования УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Е-таіl: chik63@mail.ru.

Цепелев В.С. – докт. техн. наук, профессор, директор Исследовательского центра физики металлических жидкостей Института материаловедения и металлургии УрФУ. E-mail: v.s.tsepelev@urfu.ru.

Вьюхин В.В. – ст. науч. сотр. этого Центра. E-mail: v.v.vyukhin@urfu.ru.

Шмакова К.Ю. – канд. техн. наук, доцент кафедры физики Института фундаментального образования УрФУ. E-mail: k.y.shmakova@urfu.ru. рактера на политермах свойств, которые связывают с многофазностью твердого металла. Среди многокомпонентных сплавов наибольший интерес в последнее время вызывает группа высокоэнтропийных сплавов [1—3]. Повышенное значение энтропии смешения и пониженный уровень свободной энергии расплава обеспечиваются подбором количества компонентов [4—6].

Энтропия многокомпонентного сплава включает энтропию образования идеального раствора:

$$S_{\mu\pi} = -(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots)k \tag{1}$$

и энтропийную составляющую, связанную со смешением атомов различных размеров. Отсюда было сделано заключение о том, что наибольшей энтропией смешения для данного числа элементов обладают сплавы эквиатомного состава. Различие эффективных диаметров атомов компонентов расплава также имеет существенное значение [6].

Высокая энтропия смешения может стабилизировать образование твердых растворов и предотвратить появление интерметаллических фаз в процессе кристаллизации. После затвердевания указанная особенность сохраняется и обусловливает устойчивость твердого раствора при последующей термической обработке. Повышенные прочностные характеристики обеспечиваются благодаря сильному искажению кристаллической решетки (как правило, ОЦК) из-за различия атомных радиусов элементов. Отсюда высокоэнтропийные сплавы могут обладать повышенной прочностью и термической стабильностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии.

Для достижения высокой энтропии смешения сплав должен состоять из нескольких элементов, взятых в равных атомных долях [4]. Механизм кристаллизации высокоэнтропийных сплавов на сегодняшний день недостаточно ясен и дискуссионен. Известно, что важным фактором для получения высокоэнтропийного сплава является достаточно высокая скорость охлаждения металла в жидком и твердом состояниях, которая не дает возможности развиться диффузионным процессам, приводящим к образованию химических соединений, т.е. к распаду твердого раствора и, следовательно, к снижению энтропии смешения [1-5]. Известно, что перевод жидкого сплава в однородное состояние при последующих охлаждении и кристаллизации, даже с медленными скоростями, дает эффект, аналогичный высокоскоростной кристаллизации, - в частности, наблюдается аномально высокое пересыщение твердых растворов [7, 8].

Поэтому актуально определить для высокоэнтропийных жидких сплавов температуры t^* , перегрев выше которых переводит их в однородное состояние. В связи с этим в настоящей работе изучена температурная зависимость вязкости (одного из наиболее структурно-чувствительных свойств) жидких высокоэнтропийных сплавов в широком температурном интервале с использованием прецизионной методики.

Материалы и методика эксперимента

Были исследованы температурные зависимости вязкости v(*t*) высокоэнтропийных расплавов системы Cu—Sn—In—Bi—Pb эквиатомных составов, ат.%: Cu—50Sn; Cu—33Sn—33In; Cu—25Sn—25In—25Bi и Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb.

Элементы Cu, Sn, In, Bi и Pb — простые металлы с кристаллической решеткой, отличной от ОЦК, с существенным различием атомных радиусов и энтропии в жидком состоянии (табл. 1). Согласно представлениям классической термодинамики, энтропия расплава определяется как

$$S = -(\partial F/\partial T)_{V_2} \tag{2}$$

$$F = \int_{V}^{\infty} p \,\Omega d \ln \Omega, \tag{3}$$

где F— энергия Гельмгольца, p— давление, V— объем газа, Ω — объем, приходящийся на один атом. Металлы Cu, Sn, In, Bi и Pb взаимодействуют между собой эвтектически и монотектически [9].

Вязкость измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Измерения v проводили в интервале от температуры ликвидус до 1300 °С в режиме изотермических выдержек (не менее 30 мин) со ступенчатыми изменениями температуры по 50 °C. В тех же экспериментах определяли временные зависимости вязкости. При каждой температуре выполняли 20 последовательных отсчетов. Температуру поддерживали на заданном уровне с точностью 1 °С с помощью высокоточного регулятора. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с использованием системы фоторегистрации колебаний. Методика измерений и обработки экспериментальных данных подробно описана в [10-12]. Шихтовыми материалами служили медь (марки Мк00), олово (ОВЧ-000), свинец (ХЧ), вис-

Таблица 1	
Структурные и термодинамические характеристики жидких металлов вблизи температуры плавления (<i>T</i> _{пл}) [6]

Элемент	<i>Т</i> _{пл} , К	Структура в твердом состоянии	Радиус первой координационной сферы, нм	Координационное число	Энтропия расплава <i>S/k</i> (опыт)
Cu	1357	ГЦК	0,257	11,3	10,08
Sn	505	ОЦТ	0,323	10,9	4,13
In	429	ГЦТ	0,323	11,6	4,33
Bi	544	Ромбоэндрическая	0,338	8,8	3,70
Pb	613	ГЦК	0,333	10,9	11,07

Таблица 2 Характеристики структурного состояния высокоэнтропийных расплавов системы Cu-Sn-In-Bi-Pb

Расплав (ат.%)	t _{гом} , °C	<i>t</i> *, °C	Δt, °C	$\frac{\Delta v / \Delta v_{\text{ox,n}}, \text{ m}^2/\text{c}}{(t = 635 \text{ °C})}$
Cu-50Sn	985	—	145	1,1/2,7
Cu-33Sn-33In	885	_	200	0,7/2,2
Cu-25Sn-25In-25Bi	885	635	20	0,5/1,4
Cu-20Sn-20In-20Bi-20Pb	1085	635	5	0,8/1,3

мут гранулированный (Ч), индий (Ин-00). Во всех опытах применяли тигли из ВеО. Вязкость измеряли в атмосфере высокочистого гелия под давлением 10^5 Па. Систематическая погрешность определения v составляла 3 %, а случайная, характеризующая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности P = 0.95 не превышала 1.5 %.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты вискозиметрического исследования расплавов системы Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb (ат.%) эквиатомных составов представлены на рисунке и в табл. 2. Для всех изученных образцов обнаружено расхождение политерм нагрева и охлаждения (гистерезис). Обращает внимание, что при нагреве расплавов Cu—25Sn—25In—25Bi и Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb до $t^* = 635$ °C происходит резкое изменение характеристик вязкого течения — его энергии активации (*E*) и энтропийного множителя (*A*) в уравнении Аррениуса:

$$v = A \exp[E/(kT)].$$
⁽⁴⁾

Вязкость можно рассматривать как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения расплава. Результаты влияния температуры на вязкость использованы нами для оценки кинетических характеристик вязкого течения расплава. Согласно теории Эйринга [6], вязкость расплава описывается уравнением

$$\nu = \frac{\hbar N_A}{\mu} \exp\left(\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) = \frac{\hbar N_A}{\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right), \quad (5)$$

где \hbar — постоянная Планка, N_A — число Авогадро, ΔG^{\neq} — свободная энергия активации вязкого течения, μ — молярная масса, ΔH^{\neq} — энтальпия активации вязкого течения, ΔS^{\neq} — энтропия активации вязкого течения, R — универсальная газовая постоянная, T — температура. Из сравнения уравнений Аррениуса и Эйринга следует, что энтропийный множитель

$$A = \frac{\hbar N_A}{\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \tag{6}$$

определяется величиной энтропии вязкого течения.

Для расплавов (ат.%) Cu—50Sn и Cu—33Sn—33In зафиксировано существенное переохлаждение после нагрева до 1300 °C: $\Delta t = 145$ и 200 °C соответственно. Интересно отметить, что для всех изученных расплавов значения вязкости в режиме охлаждения оказались меньше, чем при нагреве (см. табл. 2). Наиболее низкий уровень вязкости в режиме охлаждения ($v_{\text{охл}}$) выявлен для расплавов с большей энтропией: Cu—25Sn—25In—25Bi и Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb (ат.%). Отмеченный факт снижения вязкости расплава, т.е. повышения его жидкотекучести, должен привлечь внимание



Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов (ат.%) Cu—50Sn (*a*), Cu—33Sn—33In (*б*), Cu—25Sn—25In—25Bi (*в*) и Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb (*г*) *I* — нагрев, *2* — охлаждение

производителей припоев. Авторы считают, что наиболее перспективными композициями в этом отношении являются трехкомпонентный Cu—33Sn— 33In и четырехкомпонентный Cu—25Sn—25In—25Bi сплавы.

Полученные результаты можно качественно интерпретировать с позиций представлений о метастабильной микрогетерогенности жидких сплавов [8]. Согласно этим представлениям, при переходе через линию ликвидус не образуется сразу же однородный на атомном уровне раствор и микрорасслоенное состояние сохраняется в определенном интервале температур. Судя по ветвлению кривых v(t), переход расплава в состояние истинного раствора происходит вблизи точек этого ветвления.

Выводы

1. Проведено вискозиметрическое исследование высокоэнтропийных расплавов системы Cu—Sn—In—Bi—Pb в режимах нагрева и последующего охлаждения образцов.

2. Выявлено расхождение температурных зависимостей кинематический вязкости, отвечающих режимам нагрева и охлаждения. По результатам измерений определены температуры t^* , при нагреве до которых происходит разрушение микронеоднородностей. Наиболее низкое значение $t^* = 885$ °C зафиксировано для сплавов Cu—33Sn—33In и Cu—25Sn— 25In—25Bi (ат.%).

3. Установлено, что при нагреве расплавов (ат.%) Cu—25Sn—25In—25Bi и Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb до температуры $t^* = 635$ °C происходит резкое изменение характеристик вязкого течения — его энергии активации и энтропийного множителя в уравнении Аррениуса.

4. Обнаружено, что для всех изученных расплавов значения вязкости в режиме охлаждения оказались ниже зафиксированных при нагреве. Наименьшие значения вязкости в режиме охлаждения наблюдались для расплавов с большей энтропией: Cu—25Sn—25In—25Bi и Cu—20Sn—20In—20Bi—20Pb (ат.%).

Литература

- Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tsung Shun et al. // Mater. Lett. 2007. Vol. 61, № 1. P. 1.
- Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y. et al. // Intermetallics. 2007. Vol. 3. P. 357.
- 3. Chung-Jin Tong, Yu-Liang Chen, Swe-Kai Chen et al. // Metall. Mater. Trans. A. 2005. Vol. 36A, № 4. P. 881.
- Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. и др. // Композиты и наноматериалы. 2011. № 2. С. 5.
- 5. *Соболь О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф.* и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, вып. 13. С. 41.
- 6. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. М.: Металлургия, 1988.
- 7. Баум Б.А. Металлические жидкости. М.: Наука, 1979.
- Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
- 10. Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Кушнир М.Н. и др. // Завод. лаб. 1980. № 10. С. 19.
- Пат. 2386948 (РФ) Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. 2010.
- Пат. 104721 (РФ) Устройство для исследования высокотемпературных металлических расплавов / А.М. Поводатор, В.В. Конашков, В.В. Вьюхин, В.С. Цепелев. 2011.

УВЕКОВЕЧЕНИЕ ПАМЯТИ УЧЕНОГО-МЕТАЛЛУРГА В.И. СМИРНОВА

В третье воскресение июля вся страна, по крайней мере в центрах металлургии, отмечает праздник «День металлурга». Проводятся разнообразные мероприятия для детей, спортивные состязания, шумные торговые ярмарки, торжественные собрания представителей заводских коллективов, карнавальные шествия, выступления популярных артистов, праздничные фейерверки.

В прошедшем году запомнилось несколько важных событий:

— юбилеи 22 организаций Уральской горно-металлургической компании (УГМК): ОАО «Электроцинк» (110 лет), филиал «Производство полиметаллов» ОАО «Уралэлектромедь» (100 лет), ОАО «Уралэлектромедь» (80 лет), Медногорский медно-серный комбинат (75 лет) и др. — общий срок всех юбилеев почти 1000 лет;

 — юбилейные плавки анодной («Уралэлектромедь») и черновой (Кировградское производство полиметаллов) меди с изготовлением юбилейных медалей;

 — создание в г. Верхняя Пышма скульптурной композиции «Первая руда», являющейся символом памяти тружеников Пышминско-Ключевского руд-



Бюст В.И. Смирнова



Открытие памятника В.И. Смирнову Выступает ген. директор УГМК А.А. Козицын Справа налево — С.С. Набойченко, В.С. Колотушкин, А.А. Оськин (глава Кировградского городского округа), А.Ю. Петров (министр промышленности и науки Свердловской обл.)

ника — предшественника Пышминского медеэлектролитного завода;

— открытие памятника в г. Кировграде выдающемуся ученому-практику, основателю Уральской металлургической школы Василию Ивановичу Смирнову (1899—1972), которому в 2014 г. исполнилось бы 115 лет.

Напомню читателям нашего журнала, членом редколлегии которого многие годы был В.И. Смирнов, основные этапы его деятельности:

1922—1925 гг. — работа на Калатинском (Кировградском) медеплавильном заводе — первенце цветной металлургии СССР, где он прошел путь от инженера для поручений до начальника плавильного цеха;

1925—1927 гг. — участие в восстановлении Карабашского медеплавильного завода;

1927—1930 гг. — работа в тресте «Уралмедъруда» в должности главного металлурга, заместителя технического директора;

Хроника

1930—1970 гг. — руководство кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов (МТЦМ) Уральского политехнического института (ныне УрФУ им. Б.Н. Ельцина).

В.И. Смирнов был инициатором создания Института металлургии и обогащения КазССР, консультировал становление металлургических кафедр Казахского политехнического института, давал заключения на проекты всех новых заводов по производству никеля, свинца, меди (Урал, Заполярье, Казахстан). Он являлся автором многочисленных учебников, монографий по металлургии меди и никеля, подготовил десятки кандидатов и докторов технических наук, был избран академиком АН КазССР. Многие ученики Василия Ивановича стали докторами наук, директорами ряда заводов и институтов цветной металлургии в СССР, Болгарии, Китая; своим учителем его называл министр цветной металлургии СССР В.А. Дурасов (выпуск УПИ 1958 г.). Заслуженный деятель науки и техники РСФСР В.И. Смирнов был награжден орденом Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени.

Памятник В.И. Смирнову установлен в сквере у главной проходной завода «Производство полиметаллов» (скульптор К. Гилев); бюст отлит из бронзы в г. Касли и водружен на постамент из дымовского гранита.

Еще один бюст В.И. Смирнова изготовлен для музея Института материаловедения и металлургии УрФУ (в прошлом — металлургического факультета). В церемонии открытия памятника В.И. Смирнову участвовали глава правительства Свердловской области Д.В. Паслер, генеральный директор УГМК А.А. Козицын, директор ОАО «Уралэлектромедь» В.С. Колотушкин, директор филиала «Производство полиметаллов» Б.В. Ощепков, представители администрации области и г. Кировграда, более тысячи работников и ветеранов завода, выпускники кафедры МТЦМ разных лет.

«Василий Иванович Смирнов, — сказал Д.В. Паслер, — великий ученый, который внес огромный вклад в отечественную цветную металлургию и воспитал несколько поколений металлургов».

«Василий Иванович внес немалый вклад в развитие Кировградского завода. Его бюст у заводской проходной — это и символ развития, и дань памяти, и знак благодарности. Он основал научно-практическую школу с мировым именем», — отметил А.А. Козицын.

После выступлений В.С. Колотушкина и С.С. Набойченко был совершен акт открытия памятника под дружные аплодисменты присутствующих. Символично, что спустя многие годы Василий Смирнов, начинавший в Калате на медеплавильном заводе свой трудовой путь, «вернулся» в Кировград к своему первому заводу, чтобы на сей раз остаться здесь навсегда.

От имени коллектива кафедры МЦМ и ее выпускников хотелось бы выразить огромную благодарность ген. директору УГМК Андрею Анатольевичу Козицыну за определяющий вклад в увековечение памяти нашего учителя.

С.С. Набойченко — ученик В.И. Смирнова, выпускник кафедры МТЦМ (1963 г.) и ее заведующий (с 1988 г.), заслуженный деятель науки и техники РФ, чл.-кор. РАН, проф.