

# ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Сборник научных трудов студентов,  
магистрантов, аспирантов  
и молодых ученых  
химико-металлургического  
факультета



# ХИМФ



Иркутск 2013

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**

**ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Сборник научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов  
и молодых ученых  
химико-металлургического факультета**

**«ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ»**

**Иркутск 2013 г**

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Л.В. Ганбарова, Е.В. Янчуковская. Сжигание аммиака сточных вод как способ его утилизации.....</b>                                                                                                   | 5  |
| <b>О.С. Беломестных, А.А. Чайка. Использование нового класса антипиренов для создания композиций полипропилена пониженной горючести.....</b>                                                           | 9  |
| <b>А.С. Радченко, О.А. Беломестных, С.Г. Дьячкова. Новая технология производства водорода/оксида углерода на ОАО «Ангарская нефтехимическая компания».....</b>                                         | 12 |
| <b>М.П. Кузьмин, М.Ю. Кузьмина, А.А. Пьявкина. Использование оксидов титана для создания электрохромных индикаторных устройств.....</b>                                                                | 18 |
| <b>М.П. Кузьмин, М.Ю. Кузьмина, А.А. Пьявкина. Улучшение однородности проб литейных сплавов.....</b>                                                                                                   | 22 |
| <b>В.В. Сомов, А.Н. Баранов, Н.В. Немчинова. К вопросу возврата в производство отходов, образующихся при производстве алюминия.....</b>                                                                | 26 |
| <b>Т.А. Бузикова, Н.В. Немчинова. Кремний как объект исследования для металлографического анализа.....</b>                                                                                             | 30 |
| <b>Р.А. Краев, А.В. Аксенов, А.А. Васильев. Совершенствование методики фазового анализа золота.....</b>                                                                                                | 34 |
| <b>М. Д. Окулов, Н. В. Немчинова. Описание и режимные параметры технологического процесса производства алюминия по операциям.....</b>                                                                  | 38 |
| <b>М.В. Крайденко, О.В. Белоусова. Роль “коксопекровой композиции” в формировании самообжигающихся анодов.....</b>                                                                                     | 41 |
| <b>Е.В. Адаховский, О.В.Белоусова. Состав и свойства электролита алюминиевых ванн и их влияние на основные показатели процесса электролиза.....</b>                                                    | 44 |
| <b>А. С. Худова, Е.В. Янчуковская. Внедрение установки гидроочистки бензина каталитического крекинга на ангарском нефтеперерабатывающем заводе в рамках программы модернизации НПЗ «РОСНЕФТЬ».....</b> | 47 |

|                                                                                                                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>С.Н. Федоров, Н.В. Немчинова. Расчет материального баланса процесса выплавки кремния в руднотермических печах.....</b>                                                                 | <b>51</b> |
| <b>Н.В. Воронцова, О.В. Белоусова. Проблемы и перспективы электрохимического способа нанесения покрытий из золота.....</b>                                                                | <b>54</b> |
| <b>Н.И. Днепровская, Е.В. Янчуковская. Схема технологии переработки твердых бытовых отходов СВЧ-термолизом.....</b>                                                                       | <b>58</b> |
| <b>П.А. Лобова, А.Н. Баранов. Определение скорости коррозии стали при добыче нефти.....</b>                                                                                               | <b>62</b> |
| <b>А.О. Перепелкина, Т.С. Минеева. Производство цинка пирометаллургическим способом.....</b>                                                                                              | <b>65</b> |
| <b>И.В. Ким, А.Н. Баранов. Эффективные способы очистки дымовых газов от двуокиси серы и фтористого водорода при производстве алюминия.....</b>                                            | <b>68</b> |
| <b>А.Е. Чернов. Исследование по существующим конструкциям смесительных устройств применительно к производству битумов.....</b>                                                            | <b>72</b> |
| <b>Р.Н. Набиулин, Т.С. Минеева. Автоклавное вскрытие упорных руд и концентратов.....</b>                                                                                                  | <b>76</b> |
| <b>А.М. Василенко, А.В. Аксенов, О.А. Пунишко. Проблема переработки золотосодержащих пиритных хвостов флотации медноколчеданных руд.....</b>                                              | <b>79</b> |
| <b>Е.С.Кошелев, А.А.Котов, С.И. Половнева, Д.В.Батищев. Тепловизионное обследование объектов ЖКХ.....</b>                                                                                 | <b>81</b> |
| <b>Н.В. Немчинова, Б.В. Бельков. Современное состояние алюминиевой промышленности.....</b>                                                                                                | <b>84</b> |
| <b>О.Д. Петрова, М. Д. Окулов, Н. В. Немчинова. Характеристика основного оборудования при производстве алюминия.....</b>                                                                  | <b>88</b> |
| <b>Е.А.Медунова. Исследование неопределенности электромагнитного расходомера.....</b>                                                                                                     | <b>90</b> |
| <b>Т.В. Бадлуева, В.С. Хамадаев, А.Э.Синёв, А.Э. Ржечицкий, А.Н.Чеснокова. Синтез протонпроводящих мембран на основе азотсодержащих гетероароматических производных сульфокислот.....</b> | <b>94</b> |

## СЖИГАНИЕ АММИАКА СТОЧНЫХ ВОД КАК СПОСОБ ЕГО УТИЛИЗАЦИИ

Л.В. Ганбарова<sup>1</sup>, Е.В. Янчуковская<sup>2</sup>

<sup>1</sup> магистрант гр. ОХПм-12-1 ИрГТУ, e-mail: l.ganbarova@himmash.irk.ru

<sup>2</sup> к.т.н., доцент кафедры химической технологии ИрГТУ, e-mail: [lenyan@istu.edu](mailto:lenyan@istu.edu)

Важнейшими аспектами защиты гидросферы от промстоков НПЗ являются: совершенствование структуры водопотребления и водосброса, использование экологических методов управления, ведение хозяйственной деятельности на основе массового внедрения энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Сточные воды НПЗ отводят по двум системам канализации. В первую систему включают маломинерализованные стоки и дождевые воды. После очистки эти сточные воды возвращаются для повторного использования.

Во вторую систему канализации входят несколько сетей, транспортирующих сточные воды от отдельных цехов и установок. Эти воды сильно минерализованы, загрязнены токсичными веществами и в обороте не используются. При необходимости они могут подвергаться локальной очистке от специфических загрязнений [1].

Основными минеральными загрязняющими веществами технологических конденсатов современных НПЗ с высокой глубиной переработки являются сероводород и аммиак, образующиеся в процессах с химическим преобразованием сырья (при деструкции серо- и азотсодержащих органических соединений), таких как каталитический крекинг, гидрокрекинг, гидроочистка и др. При конденсации технологического водяного пара в аппаратах и трубопроводах таких установок происходит абсорбция сероводорода и аммиака с образованием хорошо растворимого в воде гидросульфида аммония. В составе таких конденсатов присутствуют сульфидная сера и аммонийный азот в количествах, существенно превышающих содержание всех прочих примесей и требующих их локальной очистки перед сбросом на общезаводские биохимические очистные сооружения.

Известны способы очистки технологического конденсата от сульфидной серы и аммонийного азота методом одноступенчатой десорбции углеводородным газом или одноступенчатой отпаркой водяным паром.

Основным недостатком данных способов является низкая степень очистки технологического конденсата, не удовлетворяющая современным требованиям к стокам, направляемым на биологическую очистку.

Имеются также способы очистки технологического конденсата двухступенчатым разделением методами отпарки и дистилляции, и очистки технологического конденсата с блоком концентрирования сероводорода и аммиака [2].

Недостатком указанных способов является низкое качество очищенного технологического конденсата, сероводород - и аммиаксодержащего газа, а также образование кристаллических солей сульфида и гидросульфида аммония в системе трубопроводов и на оборудовании, что приводит к необходимости остановки

установки и ее очистке.

Существует технология очистки сульфидно-аммонийных сточных вод (САСВ) от сероводорода и аммиака методом ректификации [3, 4].

В основе технологии лежит ускоряемая при нагревании реакция гидролитического разложения гидросульфида аммония с последующим удалением образующихся при этом молекулярных сероводорода и аммиака в виде газов.

Различная летучесть сероводорода и аммиака позволяет отдельно выделить их в процессе и получить отдельными продуктовыми потоками. Для этого используется метод двухступенчатой ректификации по остатку.

Таким образом, для получения из САСВ трех продуктов требуемого качества - очищенной сточной воды (ОСВ), сероводорода и аммиака - используются три аппарата специальной конструкции: колонна получения ОСВ, колонна выделения сероводорода и колонна (абсорбер) очистки (получения) аммиака.

Для предотвращения забивки трубопроводов гидросульфидом аммония трубопроводы оснащаются паровыми (электрическими) спутниками, а в местах, где можно ожидать выпадения кристаллической фазы предусматривается подвод пара или горячей воды для растворения и смыва солевого осадка.

Ректификацию рекомендуется использовать для очистки только больших объемов сульфид- и аммоний содержащих конденсатов, так как этот способ требует относительно высоких капитальных и эксплуатационных затрат.

Выделяемые на установке очистки сульфидно-аммонийных сточных вод сероводород и аммиак можно направлять на дальнейшую переработку: сероводород - на установку по производству элементной серы; аммиак - для получения селитры и аммиачной воды или на ожижение, но это требует дополнительных затрат на строительство соответствующих узлов утилизации, что не всегда экономически целесообразно.

К примеру, при растворении газообразного аммиака в воде выделяется большое количество тепла. Поскольку с повышением температуры растворимость аммиака падает, то для получения аммиачной воды с концентрацией аммиака не менее 25 % масс. требуется эффективный контур охлаждения.

Технология каталитической переработки (утилизации) аммиака является дорогостоящей и сложной в эксплуатации.

Учитывая недостатки указанных способов, использование газообразного аммиака в качестве газа-восстановителя в процессе высокотемпературного некаталитического восстановления оксидов азота выглядит наименее затратным и наиболее эффективным [5]. Подача аммиака на сжигание в печь позволяет существенно снизить содержание оксидов азота в дымовых газах технологических печей.

Таким образом, помимо основной задачи - очистки стоков от сероводорода и аммиака – данный процесс позволяет снимать остроту двух других экологических проблем: снижать выбросы оксидов азота в атмосферу и уменьшать фенольную нагрузку на общезаводские очистные сооружения.

Проектным отделом ОАО «ИркутскНИИХиммаш» разработан и успешно внедряется на НПЗ ОАО «АНХК» блок утилизации аммиака с получением водяного пере-

гретого пара, который привязан к установке очистки сульфидно-аммонийных сточных вод, разработанной ООО «ЭЛИСТЕК инжиниринг» [3, 4, 6].

Блок утилизации аммиака предназначен для сжигания газообразного аммиака, отводимого с установки очистки сточных вод, и выработки перегретого пара с использованием тепла процесса сжигания. Процесс происходит в две стадии: на первой осуществляется сжигание аммиака в среде воздуха, на второй - селективное некаталитическое восстановление оксидов азота за счет подачи в дымовые газы параммиачной смеси.

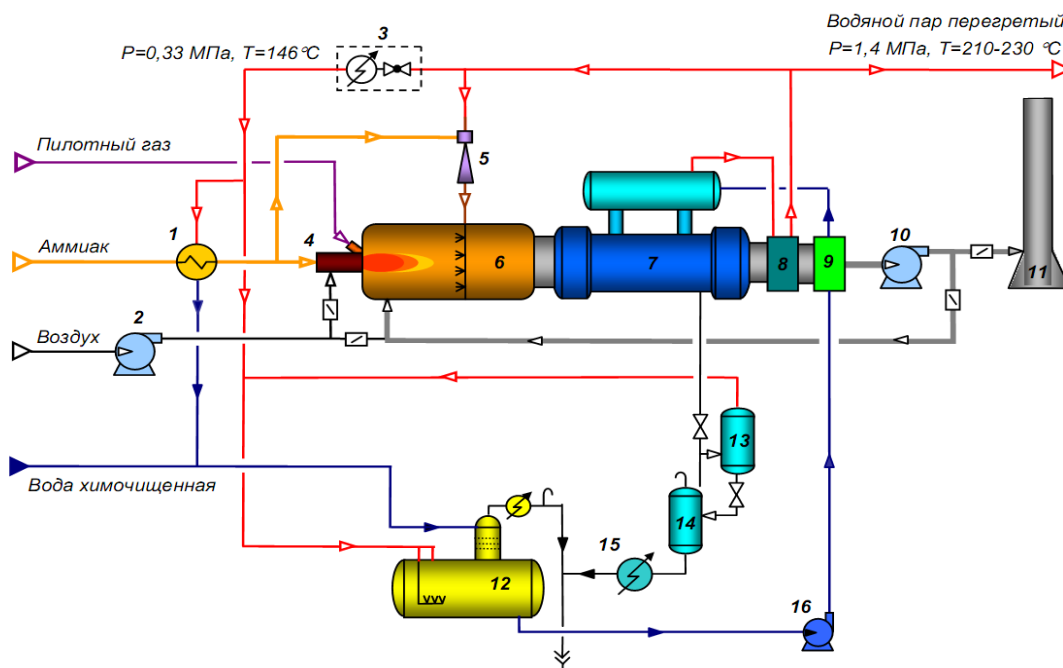


Рисунок 1 - Принципиальная схема узла сжигания газообразного аммиака

1 – подогреватель аммиака; 2 – вентилятор дутьевой; 3 – редукционно-охладительное устройство; 4 – горелка; 5 – эжектор смесительный; 6 – печь реакционная; 7 – котел утилизатор; 8 – пароперегреватель; 9 – экономайзер; 10 – дымосос; 11 – дымовая труба; 12 – деаэратор; 13 – сепаратор непрерывной продувки; 14 – сепаратор периодической продувки; 15 – холодильник продувочной воды; 16 – насос.

Принципиальная схема узла сжигания аммиака представлена на рисунке 1. Газообразный аммиак с установки очистки сточных вод, подогретый в паровом подогревателе 1, через горелку 4 подается в реакционную печь 6. Для организации процесса горения к горелке печи подается воздух, нагнетаемый дутьевым вентилятором 2. Для розжига печи используется топливный (пилотный) газ.

Для снижения концентрации окислов азота в дымовых газах в печь предусмотрена подача пароаммиачной смеси, получаемой в эжекционном смесителе 5.

Из печи дымовые газы поступают в котел-утилизатор 7, затем в пароперегреватель 8. Для более полной утилизации тепла отходящих дымовых газов предусмотрен экономайзер 9. После экономайзера дымовые газы дымососом 10 направляются в дымовую трубу 11. До 30% потока дымовых газов подается на рециркуляцию.

Для нормальной работы котла-утилизатора проектом предусмотрен деаэра-  
тор атмосферного типа 12. В деаэраторе из химочищенной воды удаляются корро-

зионно-агрессивные газы (кислород и свободная углекислота), после чего вода насосом 16 через экономайзер 9 подается в котел-утилизатор.

Водяной пар через сепарационное устройство котла-утилизатора и паросборный коллектор направляется в пароперегреватель 8 и далее перегретый пар поступает на установку очистки сточных вод или в сеть завода.

Во избежание отложения солей на стенках котла-утилизатора предусмотрена постоянная продувка путем отвода воды в сепараторы 13 и 14. В сепараторе непрерывной продувки 13 продувочная вода после сброса давления разделяется на насыщенный водяной пар и конденсат, поступающий в сепаратор 14. В сепараторе периодической продувки 14 давление понижается до атмосферного. Конденсат из сепаратора 14 охлаждается в холодильнике 15 и сбрасывается в канализацию.

Данной технологической схемой узла сжигания аммиака предусмотрено вторичное использование: водяного пара, полученного в сепараторе непрерывной продувки 13 для деаэрации химочищенной воды; конденсата с теплообменника подогрева аммиака 1, который смешивается с химочищенной водой и подается в деаэратор; дымовых газов рециркуляции для уменьшения образования окислов азота.

В блоке утилизации аммиака при сжигании 644 кг/час газообразного аммиака вырабатывается 3,53 т/час перегретого водяного пара, который выводится в сети предприятия или используется на собственные нужды установки.

Таким образом, разработанный проектным отделом ОАО «ИркутскНИИ-химмаш», блок утилизации (узел сжигания) аммиака, позволит:

- утилизировать газообразный аммиак, полученный после очистки сульфидно-аммонийных сточных вод по технологии ООО «ЭЛИСТЕК инжиниринг»;
- получить перегретый пар в котле-утилизаторе с использованием тепла процесса сжигания аммиака в реакционной печи.

Блок утилизации газообразного аммиака, включенный в состав установки очистки сульфидно-аммонийных сточных вод НПЗ, позволит снизить энергетические затраты установки на 10 %.

#### *Библиографический список*

1. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / Я.А. Карелин, И.А. Попова [и др.]. - М.: Стройиздат, 1982. - 184 с.
2. Очистка сточных вод НПЗ / В.Г. Пономарев [и др.]. - М.: Химия, 1985. - 256 с.
3. Пат. № 2162444. Российская Федерация. Способ очистки технологических сточных вод от сульфидной серы и аммонийного азота / Б.В. Андреев, В.В. Андриканис, Р.В. Басов, В.М. Семенов, А.Н. Тюрников, А.Н. Чиков, С.О. Шаховская, К.О. Шаховский. - № 2000115340/12; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ЭЛИСТЕК инжиниринг»; заявл. 16.06.2000; опубл. 27.01.2001. Бюл. № 8. - 8 с.
4. Пат. РФ № 2307795. Российская Федерация. Способ очистки технологических конденсатов от сероводорода и аммиака / В.В. Андриканис, Б.В. Андреев, К.О. Шаховский, О.Г. Беляевский. - № 2005139371/15; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Элисток инжиниринг интернейшенл»; заявл. 16.12.2005; опубл. 10.10.2007. Бюл. № 28. - 8 с.

5. Андреев Б. В. Глубокая локальная очистка заводских стоков от сероводорода и аммиака / Б. В. Андреев, В. В. Андриканис // Химия и технология топлив и масел. - 2006. - № 2. - С. 52-54.

6. Новицкий Е.А. Утилизация аммиака сточный вод / Е.А. Новицкий, Н.А. Ищук, М.А. Марченко // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2012. - № 1. – С. 42-43.

УДК 547.992.3

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВОГО КЛАССА АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

О.С. Беломестных<sup>1</sup>, А.А. Чайка<sup>2</sup>

<sup>1</sup>магистрант группы ОХПм-12-1

тел. 89149065602, e-mail: [Gela024@yandex.ru](mailto:Gela024@yandex.ru)

<sup>2</sup>кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии,  
тел. 8(3952)405699, e-mail: [angrigoryeva@istu.edu](mailto:angrigoryeva@istu.edu)

*Представлены результаты исследований показателей качества для композиций полипропилена пониженной горючести. Приводятся данные по показателю огнестойкости композиций, созданных с использованием неорганических и органических антипиренов, содержащих и не содержащих галогены.*

*Табл. 2. Библиогр. 2 назв.*

*Ключевые слова: полипропилен, антипирены, композиции пониженной горючести.*

Актуальность производства полипропилена пониженной горючести связана с повышением требований к качеству материалов, предназначенных для изготовления бытовых и промышленных приборов и других изделий, работающих в условиях ограниченного пространства, закрытых помещениях, на транспорте. Требовалось создание материалов с умеренноопасным уровнем токсичности продуктов горения и низким коэффициентом дымообразования.

Выпускаемые полимерные материалы пониженной горючести на основе полиолефинов чаще всего в своем составе содержат органические антипирены (бром- и хлорсодержащие вещества). При горении таких материалов образуется большое количество токсичных веществ и дыма. Альтернативой бром- и хлорсодержащим антипиренам являются менее активные, но экологически более безопасные неорганические антипирены и негалогенизированные антипирены, так как композиции полипропилена на их основе выделяют в 16 раз меньше дыма, чем на галогенсодержащих антипиренах. Основные преимущества композиций полипропилена пониженной горючести на неорганических антипиренах: низкая скорость распространения пламени (или самозатухаемость), малое дымообразование и низкая токсичность, отсутствие коррозии аппаратуры, как при изготовлении, так и применении при контакте с металлическими проводниками.

В качестве неорганических антипиренов для композиций полипропилена пониженной горючести используют: гидроксид магния, производства КНПО «Иодобром» (г. Саки); гидроксид магния из брусита (г. Саки); брусит, обработанный стеаратом кальция (г. Саки); аппретированный гидроксид магния марки магнифин Н10F; аппретированный гидроксид магния марок FR-120, FR-215 (Израиль); гидроксид магния марок фрамитекс 05-97 (0), фрамитекс 05-97 (№5), фрамитекс 03-97 (№2), производства ЗАО «ГЕОКОМ». Магнифин Н10F (Германия) и гидроксид магния марок FR-120, FR-215 (Израиль) изготовлены из сверхчистой гидроокиси магния, обработанной аппретами. Гидроксид магния марок фрамитекс представляет собой продукт на основе технического гидроксида магния, модифицированного кремнеорганическим комплексом.

Для оценки всего комплекса механических, теплофизических и электрических показателей, а также показателей огнестойкости после предварительной оценки выбора рецептур и свойств композиций, была проведена наработка укрупненных образцов композиций на смесителе Бенбери. В процессе изготовления композиций температура в смесительной камере повышалась от 170 до 230°C [1].

Таблица 1

Состав композиций полипропилена с гидроксидом магния

| Наименование компонентов           | Содержание компонентов<br>в композиции, масс. % |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|------------------------------------|-------------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|                                    | 1                                               | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 |
| Блок-сополимер пропилен с этиленом | 40                                              | 42 | 38 | 38 | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| Статсополимер пропилен с этиленом  | -                                               | -  | -  | -  | 30 | 33 | 30 | 33 | 30 | 33 |
| Брусит со стеаратом кальция        | 60                                              | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| Магнифин Н10F                      | -                                               | 58 | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| Гидроксид магния FR-120            | -                                               | -  | 62 | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| Гидроксид магния FR-215            | -                                               | -  | -  | 62 | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| Фрамитекс 05-97 (0)                | -                                               | -  | -  | -  | 70 | 65 | -  | -  | -  | -  |
| Фрамитекс 05-97 (№5)               | -                                               | -  | -  | -  | -  | -  | 70 | 65 | -  | -  |
| Фрамитекс 03-97 (№2)               | -                                               | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 70 | 65 |
| Меламин                            | -                                               | -  | -  | -  | -  | 2  | -  | 2  | -  | 2  |

Самым перспективным из исследованных образцов является магнифин Н10F (Германия), так как при минимуме содержания гидроксида магния композиция полипропилена пониженной горючести (образец 2 по табл. 1,2) имеют очень хорошие показатели огнестойкости и пожаробезопасности. Кроме того, и другие показатели качества данной композиции находятся на уровне показателей, отвечающих требованиям на изделия и детали электротехнического назначения. Следует отметить, что в технологическом плане данная марка гидроксида магния не вызывает затруднений, а именно в процессе получения компози-

ции магний H10F легко вводится в расплав полимера, равномерно распределяется по массе расплава, композиция полипропилена имеет белую окраску.

Таблица 2

Показатели качества композиций полипропилена с гидроксидом магния

| Наименование показателей                                               | Значение показателя для композиции* |      |      |      |         |         |         |         |      |      |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------|------|------|---------|---------|---------|---------|------|------|
|                                                                        | 1                                   | 2    | 3    | 4    | 5       | 6       | 7       | 8       | 9    | 10   |
| Показатель текучести расплава, г/10 мин                                | 2,0                                 | 1,3  | 2,6  | 2,4  | Не теч. | Не теч. | Не теч. | Не теч. | 0,56 | 0,67 |
| Предел текучести при растяжении, МПа                                   | 16,3                                | 18,2 | 16,1 | 16,4 | 21,4    | 17,9    | 20,5    | 17,0    | 15,4 | 15,8 |
| Относительное удлинение при разрыве, %                                 | 60                                  | 60   | 70   | 50   | 1       | 1       | 1       | 1       | 40   | 50   |
| Температура размягчения по ВИКа при 10 Н, °С                           | 140                                 | 145  | 152  | 152  | -       | -       | -       | -       | 130  | 130  |
| Температура изгиба при нагрузке 0,45 Мпа, °С                           | 90                                  | 90   | 105  | 105  | -       | -       | -       | -       | 82   | 84   |
| Линейная усадка, %                                                     | 0,9                                 | 0,8  | 0,7  | 0,7  | -       | -       | -       | -       | 0,6  | 0,6  |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                                           | 1,39                                | 1,35 | 1,42 | 1,41 | 1,62    | 1,52    | 1,58    | 1,52    | 1,57 | 1,48 |
| Электропрочность на частоте на частоте 50 Гц, кВ/мм                    | 38                                  | 36   | 38   | 39   | 27      | 29      | 26      | 27      | 32   | 33   |
| Диэлектрическая проницаемость на частоте 1 МГц                         | 2,5                                 | 3,1  | 3,1  | 3,2  | 3,4     | 3,3     | 3,4     | 3,3     | 3,1  | 3,1  |
| Тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1 МГц, 10 <sup>-3</sup> | 1,1                                 | 3,3  | 1,5  | 2    | 6       | 5,1     | 6,6     | 5,2     | 3,8  | 3,1  |
| Стойкость к горению, кат.                                              | ПВ-0                                | ПВ-0 | ПВ-0 | ПВ-0 | ПВ-1    | ПВ-0    | ПВ-0    | ПВ-1    | ПВ-1 | ПВ-0 |
| Пожаробезопасность                                                     | Выд                                 | Выд  | Выд  | Выд  | Выд     | Выд     | Выд     | Выд     | Выд  | Выд  |

\*Нумерация и состав композиций в соответствии с таблицей 1

Из испытанных марок гидроксида магния серии фрамитекс наиболее перспективным является фрамитекс 03-97 (№2). Для получения необходимой огнестойкости и пожаробезопасности его следует вводить в состав композиции не менее 70%, при этом снижаются пластоэластические свойства композиции пониженной горючести. Все композиции полипропилена, полученные с использованием гидроксида магния марок фрамитекс, имеют серую окраску.

Следует отметить позитивные стороны использования композиций полипропилена пониженной горючести на неорганических антипиренах. Это, прежде всего, - улучшение санитарно-гигиенических условий производства, так как неорганические антипирены безупречны с экологической точки зрения. Композиции на неорганических антипиренах представляют новый, более высокий класс композиций пониженной горючести, так как имеют умеренно-опасный уровень токсичности и низкий коэффициент дымообразования. Их следует применять, когда требуется обеспечить низкую плотность задымления и высокую стойкость антипиреновых добавок.

Из негалогенизированных антипиренов в первую очередь представляют интерес фосфорсодержащие антипирены, которые пока редко используют для

полиолефинов и полистирольных пластиков, чаще в термореактивных смолах и эластомерах. Фосфорсодержащие антипирены содержат сложные органические эфиры фосфорной кислоты, аммоний полифосфат, красный фосфор. Их действие основано на дегидрировании пиролизующегося полимера за счет ингибирования реакции пиролиза и ускорения образования плотного коксового слоя на поверхности. Фосфаты также образуют стекловидный слой, изолирующий лежащий под ним полимер от кислорода и теплового излучения [1].

Также к негалогенизированным антипиренам относятся концентраты, разработанные компанией Clariant Masterbatches, которые получили название GESA-flam ®. Основанные на фосфоре антипиреновые добавки гасят пламя посредством разбухания. При контакте с пламенем смешанный с GESA-flam термопластик вспенивается и создает поперечные связи, формируя на поверхности устойчивое вещество. Этот защитный слой создает теплоизолирующий эффект, снижает доступ кислорода, предотвращает просачивание расплавленного полимера и уменьшает количество дыма и выбросов, при этом материал хорошо перерабатывается литьем под давлением и прессованием, сохраняет пластические свойства полипропилена [2].

#### *Библиографический список*

1. Раткевич Л.И., Майер Э.А., Матюшкина С.Ю., Критонов В.Д. Наполненные и самозатухающие композиции полипропилена // Пластическая масса. -1992.-№6.-С.40-44.
2. Pritchard G. *Plastics Additives*/ - Shropshire.: Rapra Technology Limited, 2005.-Р.51-59.

УДК 661.961.6

### **НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА/ОКСИДА УГЛЕРОДА НА ОАО «АНГАРСКАЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ»**

А.С. Радченко<sup>1</sup>, О.А. Беломестных<sup>2</sup>, С.Г. Дьячкова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> магистрант группы ОХПм-12-1 НИ ИрГТУ, руководитель группы монтажного отдела ОАО «Ангарскнефтехимпроект», тел.: 89641146746, e-mail: [a-RadchenkoAS@yandex.ru](mailto:a-RadchenkoAS@yandex.ru)

<sup>2</sup> магистрант группы ОХПм-12-1 НИ ИрГТУ, ведущий инженер отдела оборудования ОАО «Ангарскнефтехимпроект», тел.: 89149065602, e-mail: [Gela024@yandex.ru](mailto:Gela024@yandex.ru)

<sup>3</sup> декан химико-металлургического факультета НИ ИрГТУ, доктор химических наук, профессор, e-mail: [cmf\\_dean@istu.edu](mailto:cmf_dean@istu.edu)

*Приведено описание технологического процесса установки производства водорода/СО по технологии фирмы «Хальдор Топсе» на НПЗ (нефтеперерабатывающий завод) ОАО «Ангарская нефтехимическая компания». Установлено, что в результате введения в действие установки производства водорода по*

технологии фирмы «Хальдор Топсе» на НПЗ «АНХК» увеличится глубина переработки нефти на 5-7%.

Ил. 1. Библиогр. 2 назв.

**Ключевые слова:** водород, установка производства водорода, технология фирмы «Хальдор Топсе».

Установка производства водорода/СО спроектирована на номинальную производительность 70000 тонн/год водорода и 100000 тонн/год СО при работе на насыщенном нефтезаводском сырьевом газе и нефти. [1]

Установка производства водорода/СО состоит из следующих основных отделений (смотри рис. 1):

- Гидрообессеривание;
- Адиабатический предрифформинг;
- Паровой трубчатый риформинг;
- Конверсия СО;
- Выделение  $H_2$  (Блок короткоцикловой абсорбции (КЦА));
- Удаление  $CO_2$  посредством МДЭА-очистки;
- Очистка СО в холодильной камере.

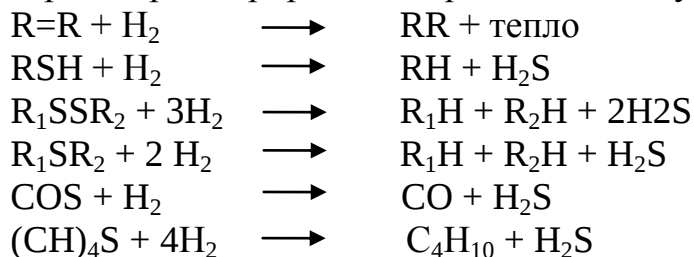
*1 Отделение гидрообессеривания.*

Катализаторы риформинга чувствительны к соединениям серы и хлора, в результате действия которых происходит деактивация или отравление катализаторов. Сырье описываемой установки содержит серу, которая должна быть удалена до момента поступления сырья в отделение риформинга.

Сырьё содержит серу, которая является ядом для катализатора риформинга. Поэтому смесь подогретого/испаренного сырья и водорода направляется в реакторы гидрирования, R-201 и R-202, загруженные катализатором гидрирования Топсе, ТК-250. В реакторах гидрирования все органические соединения серы конвертируются в  $H_2S$ .

Температура на входе в первый реактор гидрирования контролируется таким образом, чтобы температура на входе во второй реактор гидрирования, R-202, составляла 380 °С.

В реакторе гидрирования протекают следующие реакции:



где R - углеводородный радикал. Тепло, выделяемое при гидрировании соединений серы, незначительно.

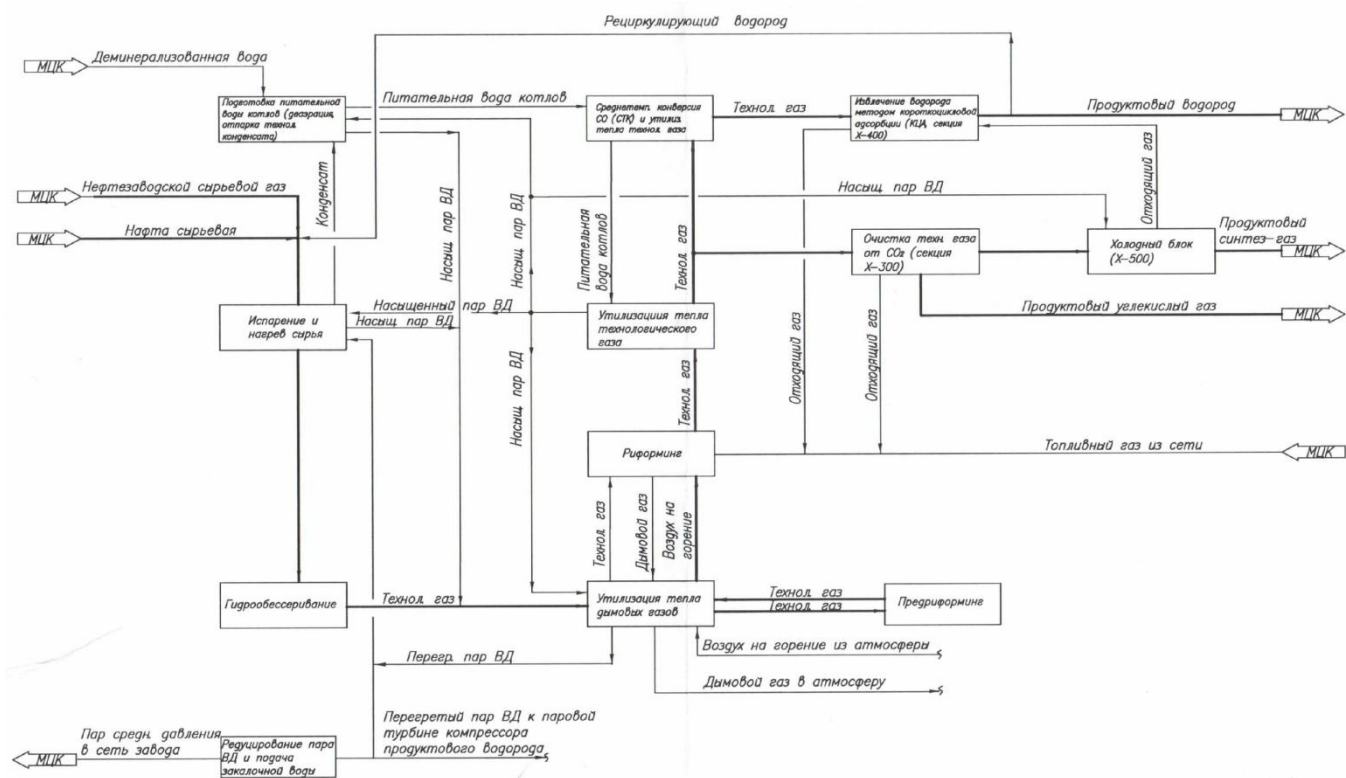


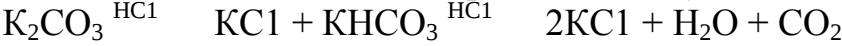
Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства водорода/СО. [2]

Для протекания реакции гидрирования необходимо подавать достаточное количество водорода, в противном случае конверсия органических соединений серы будет неполной, что в результате приводит к проскоку серы в секцию риформинга. Для всех типов сырья расход водорода должен поддерживаться исходя из соотношения 0,075 нм<sup>3</sup> водорода / кг сырья.

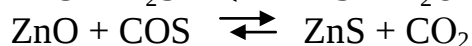
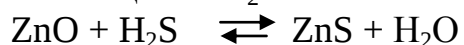
Во время пусковых операций на жидком сырье катализаторы секции сероочистки всегда нагреваются в циркулирующем азоте. Цель - нагреть катализаторы до температуры, намного превышающей точку росы, до подачи жидкого сырья. После остановки циркуляции азота и подачи сырья, необходимо начать добавление рециклового водорода (или рециклового технологического газа), когда он будет доступен. Однако катализатор не должен эксплуатироваться при температурах выше 300 °С без водорода, так как это может привести к отложению углерода, который в свою очередь блокирует поверхность катализатора. В результате конверсия сероорганических соединений будет неполной.

Катализатор Топсе HTG-1 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) поставляется в форме 5 мм колец, катализатор HTZ-3 (ZnO) поставляется в форме 4 мм экструдатов. Нормальный диапазон рабочих температур для HTZ-3 составляет 350 - 380 °С, HTG-1 может эксплуатироваться в диапазоне от температуры окружающей среды до 400°С. Конечно, рекомендуется поддерживать температуру как минимум на 80°С выше точки росы технологического газа для предотвращения конденсации в порах катализатора.

Поглощение HCl на HTG-1 протекает следующим образом:



Поглощение  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{COS}$  на HTZ-3 протекает следующим образом:



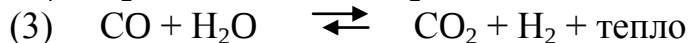
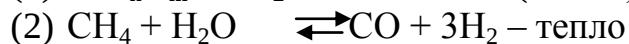
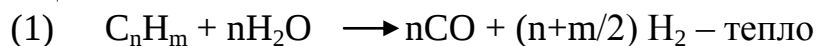
Свежий или сульфидированный катализатор не реагирует ни с кислородом, ни с водородом практически при любой температуре. Сульфид цинка не пирофорен, поэтому при выгрузке не требуется специальная процедура.

Реактора с оксидом цинка не должны подвергаться процедуре пропаривания. Свежий оксид цинка будет гидратироваться при воздействии конденсирующегося пара, а в случае сульфидной формы абсорбированная сера будет вымываться при высоких температурах (от 150 до 200 °C).

## 2. Отделение риформинга

В отделении риформинга углеводородное сырье конвертируется в синтез-газ, в основном состоящий из  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , а также небольшого количества  $\text{CH}_4$  (остаточный метан). Паровой риформинг протекает в две стадии: первая - в реакторе предриформинга, а затем - в трубчатой печи риформинга.

Паровой риформинг углеводородов может быть представлен следующими реакциями:



Реакции (1) и (2) - эндотермические, а реакция конверсии  $\text{CO}$  (3) - экзотермическая.

При работе риформинга необходимо избегать образования углерода как снаружи, так и внутри частиц катализатора. Отложение углерода на внешней поверхности катализатора приводит к росту сопротивления по слою катализатора, а отложение углерода внутри частиц катализатора снижает их механическую прочность и активность.

При работе предриформинга образование углерода возможно только в случае очень низкого соотношения пар/углерод либо в случае перегрева сырья.

В трубчатой печи риформинга образование углерода невозможно в связи с термодинамическими ограничениями при заданных условиях протекания процесса. Однако, если катализатор отравлен, например серой, то его активность снизится и в таком случае возможно образование углерода.

### 2.1 Адиабатический предриформинг

Основная задача предриформинга - полная конверсия всех высших углеводородов одновременно с риформингом метана. Применение предриформинга дает следующие дополнительные преимущества:

- Значительное энергосбережение достигается, поскольку тепло выделяемое в конвекционном отделении трубчатого риформинга, может использоваться для дополнительного нагрева сырья радиантной секции трубчатого риформинга. Альтернативно, это тепло может использоваться для производства пара.

- Возможность работы при более низком соотношении пар/углерод, тем самым снижая массовый расход через установку. Допускается эксплуатация в большем диапазоне соотношений пар/углерод и состава сырья.

- Увеличение срока службы катализатора трубчатого риформинга, поскольку катализатор предриформинга будет действовать как защитный катализатор.

В реактор предриформинга загружается катализатор предриформинга Топсе AR-401. Катализатор AR-401 поставляется в предвосстановленном состоянии. Он не пирофорен, т.е. не возникает сложностей при загрузке катализатора на воздухе. AR-401 не требует специальной активации при пуске установки.

Поскольку сырье предриформинга может содержать следовые количества серы (на уровне ppb), то в течение срока службы катализатора будет происходить его постепенное отравление. Однако с ожидаемым количеством серы и при надлежащей работе отделения сероочистки скорость деактивации катализатора AR-401 за счет отравления серой будет очень низкой.

При работе предриформинга отложение углерода возможно только при очень низком соотношении пар/углерод или в случае термического крекинга из-за перегрева сырья с высоким содержанием высших углеводородов. Однако при правильной эксплуатации, обеспечивающей поддержание соотношения пар/углерод на проектном уровне, а также минимального потока пара через предриформинг и риформинг, отложение углерода на катализаторе будет предотвращено.

## *2.2 Трубчатый риформинг*

В трубчатую печь риформинга загружается катализатор риформинга Топсе R-67-7Н. Катализатор R-67-7Н активируется при пуске установки восстанавливающими газами из предриформинга.

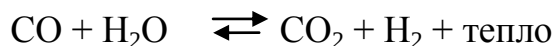
Катализатор R-67-7Н обладает исключительной термостойкостью и не может быть поврежден температурами, свойственными обычно для трубчатого риформинга.

Образование углерода маловероятно, поскольку все высшие углеводы конвертируются на стадии предриформинга.

## *3. Отделение конверсии CO*

В отделении конверсии, CO конвертируется в CO<sub>2</sub> за счет реакции с H<sub>2</sub>O с получением H<sub>2</sub>. При пуске и неполадках возможно байпасировать отделение конверсии CO, однако, это снижает выработку водорода.

Реакция конверсии CO в CO<sub>2</sub>, протекающая в реакторе СТК, близка к равновесию:



Равновесное содержание CO ниже при более низкой температуре и более высоком содержании пара. Однако скорость реакции тем выше, чем выше температура. Также при более высоком содержании пара очевидно, что скорость

реакции будет ниже из-за большей объемной скорости, в результате чего время контакта будет меньше.

Максимальная конверсия выражается в максимальном росте температуры по реактору, достигнутом при оптимальной температуре, которая зависит от реальной активности катализатора конверсии СО, и требуется повышение температуры на входе реактора к концу срока службы катализатора.

В реактор СТК загружается катализатор Топсе LK-817 и LK-813.

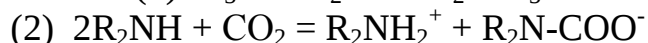
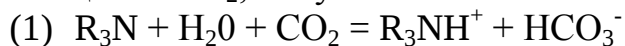
Катализаторы LK-817/LK-813 поставляются в окисленном состоянии и перед вводом в эксплуатацию должны быть восстановлены водородом в рециркулирующем азоте. В восстановленном состоянии катализаторы LK-817/LK-813 пиррофорны, и не должны взаимодействовать с воздухом.

Типичные рабочие температуры катализаторов LK-817/LK-813 в начале пробега находятся в диапазоне от 190°C (вход) до 330°C (выход). Как указывалось выше, температура на входе контролируется за счет байпассирования 1-го подогревателя питательной котловой воды.

#### *4. Удаление CO<sub>2</sub>*

Технологический газ для производства СО проходит через ребойлер МДЭА и воздушный холодильник, а конденсат отделяется в сепараторе синтез-газа. Конденсат направляется в сепаратор технологического конденсата, а газ поступает в абсорбер СО<sub>2</sub>.

СО<sub>2</sub> удаляется из газа поглощением раствором МДЭА, содержащим активатор. Активатор увеличивает скорость массопередачи СО<sub>2</sub> из газовой фазы в жидкую фазу. Остальная часть раствора является водой. Реакции, протекающие в процессе поглощения СО<sub>2</sub>, могут быть описаны следующими уравнениями:



Уравнение (1) описывает реакцию для третичного амина (т.е. МДЭА). Уравнение (2) описывает реакцию для активатора.

В абсорбере СО<sub>2</sub> удаляется из газа противоточной абсорбцией в колонне с насадкой. На выходе из поглотителя содержание СО<sub>2</sub> падает до величины менее 50 ppm сух.

#### *5. Холодильная камера*

Далее синтез-газ направляется на осушители, а затем в холодильную камеру. В ходе криогенного процесса СО и Н<sub>2</sub> очищаются до необходимых значений степени чистоты продуктов. СО компремируется до необходимого давления.

Осушители регенерируются в потоке холодных отходящих газов холодильной камеры и продуктовым водородом.

Регенерационный газ используется в качестве топлива в трубчатом риформинге.

Отходящие газы холодильной камеры используются в качестве сырья установки КЦА.

#### *6. Выделение H<sub>2</sub>*

Конвертированный технологический газ, содержащий  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  и метан, смешивается с отходящими газами холодильной камеры и направляется на установку КЦА.  $H_2$  очищается в блоке КЦА до степени 99,9%.

Выделенный водород от отделения КЦА после компрессора продуктового водорода направляется к границе Установки. Небольшое количество водорода после сжатия в компрессоре водорода на рецикл отправляется в технологическое сырье перед отделением сероочистки. Отходящий газ КЦА, отделенный от продуктового водорода, содержащий все другие компоненты сырьевого газа КЦА, и остаточный водород направляются в отделение риформинга как первичное топливо для трубчатого риформинга.

#### *7 Технология КЦА*

Блок КЦА состоит из ряда слоев, работающих циклично. Примеси селективно адсорбируются на поглотителе под высоким давлением, тем самым достигается высокая чистота водорода ( $> 99.9\%$ ). При снижении давления примеси высвобождаются, и поглотитель регенерируется.

Каждый поглотитель работает как повторяющийся цикл, состоящий из фаз поглощения и регенерации (переключение) без смены температуры, если только нагрев не вызван самой адсорбцией или десорбцией.

Циклы происходят ступенчато с тем, чтобы обеспечить непрерывный поток продукта и отходящих газов.

Здесь не используются катализаторы, и не протекают химические реакции.[1]

#### *Библиографический список*

1. Базовый проект фирмы «Хальдор Топсе» по проектированию установки производства водорода трубчатого парового риформинга.
2. Выдержки из проектной документации ОАО «Ангарскнефтехимпроект» по проектированию установки производства водорода для НПЗ ОАО «АНХК».

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСИДОВ ТИТАНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ УСТРОЙСТВ**

М.П. Кузьмин<sup>1</sup>, М.Ю. Кузьмина<sup>2</sup>, А.А. Пьявкина<sup>3</sup>

<sup>1</sup> магистрант гр. МЦм-13 ИрГТУ, e-mail: [Mike12008@yandex.ru](mailto:Mike12008@yandex.ru),

<sup>2</sup> к.х.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [Mike12008@yandex.ru](mailto:Mike12008@yandex.ru)

<sup>3</sup> студент гр. МЦ -10 ИрГТУ, e-mail: [pyavkinaa@mail.ru](mailto:pyavkinaa@mail.ru)

Оксидированные металлы в настоящее время находят широкое применение в различных областях техники. К числу перспективных материалов относится оксид титана, который благодаря разнообразию электрофизических свойств может быть использован в устройствах и приборах на основе пленочной, монокристалльной и керамической технологии.

В основе электрохромизма лежит обратимый процесс окрашивания и обесцвечивания (т.е. изменение коэффициента поглощения света) вещества под воздействием электрического тока или поля. Коэффициент поглощения при данной длине волны света может изменяться в результате возрастания интенсивности поглощения или возникновения новой полосы поглощения за счет наведенных электрическим током центров окраски. Вещества, которым присущ электрохромный эффект, образуют класс так называемых электрохромных материалов. Среди неорганических электрохромных материалов наиболее важны оксиды переходных металлов:  $WO_3$ ;  $MoO_3$ ;  $TiO_2$ ;  $V_2O_5$ ;  $Nb_2O_5$ . К числу перспективных материалов относится оксид титана  $TiO_2$ . В настоящее время большинство исследований направлены на исследование электрохромных индикаторов (дисплеев), которые обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкокристаллическими. Так, при использовании индикаторов на основе электрохромных материалов не требуются поляризаторы. Эти индикаторы обладают более высоким контрастом при внешнем (фоновом) освещении, большим углом обзора, позволяют использовать для управления импульсное напряжение, способны работать в широком температурном диапазоне (223–373 К). Наиболее важным свойством электрохромных материалов является эффект памяти.

Проведённые исследования показали, что оксид титана (IV) ( $TiO_2$ ), образованный электрохимическим окислением титана в нитратных расплавах, обладает электрохромным эффектом.

Было изучено влияние на электрохромные свойства оксидов титана природы расплава, температуры, напряжения и времени окисления. Исследования проводились в нитратных расплавах  $LiNO_3$ – $NaNO_3$ – $KNO_3$  (эвт.),  $NaNO_3$ – $KNO_3$  (эвт.),  $KNO_3$ . В качестве добавок использовались  $Na_2O_2$ ,  $NaNO_2$ ,  $KOH$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KF$ .

Предварительные исследования показали, что режим окисления (гальваностатический или потенциостатический) оказывает слабое влияние на электрохромные свойства оксида титана. Процесс окисления титана преимущественно проводился в потенциостатическом режиме в широком интервале напряжений при температурах 423–653 К.

С целью изучения электрохромной реакции, протекающей в плёнках  $TiO_2$ , снимались вольт-амперные кривые с линейной развёрткой потенциала и проводились кулонометрические измерения (кривые ток–время) на окисленном и неокисленном титане в водном растворе серной кислоты (2N) при 293 К. Для изучения электрохромного эффекта обычно использовались образцы, имеющие в качестве исходной светлую окраску поверхности оксида (жёлтый, серый). Это позволяло в процессе электрохромного окрашивания наблюдать более высокий контраст цвета электрода. Вольт-амперные кривые, полученные на титане, окисленном в исследованных нитратных расплавах, а

также с добавками ионов  $O_2^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  при различных температурах, имели идентичный вид.

Наиболее характерными являлись вольт-амперные кривые для титанового электрода, предварительно окисленного в расплаве  $NaNO_3-KNO_3$  в потенциостатических условиях при 518 и 623 К. На катодной кривой наблюдались три волны. Потенциал начала волны *I* составил  $-0,15 \div -0,2$  В, волны *II* –  $-0,67 \div -0,72$  В и волны *III* –  $-0,86$  В. Потенциалы полуволн  $\varphi_{1/2}$  для *I* и *II* волн оказались равными  $-0,46$  и  $-0,81$  В, соответственно. Вольт-амперная кривая для титанового электрода, окисленного при 518 К ( $TiO_2$  имел структуру анатаз), характеризовалась увеличением предельного тока волны *I* по сравнению с высокотемпературной модификацией  $TiO_2$  (рутил).

Визуальное наблюдение состояния поверхности оксида  $TiO_2$  (анатаз) в процессе катодной поляризации показало, что при потенциалах в области первой ( $-0,65$  В) и второй ( $-0,80$  В) волн поверхность титанового электрода окрашивалась сначала в светло-голубой, а далее – в синий цвет. Это свидетельствовало о протекании электрохромной реакции. При потенциалах  $-0,85 \div -0,9$  В, соответствующих волне *III*, интенсивность синего окрашивания возрастала и наблюдалось выделение газообразного водорода. При анодной поляризации исследуемый электрод полностью обесцвечивался, что указывало на обратимое протекание электрохромного процесса.

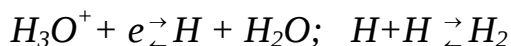
Изменение окраски поверхности оксида  $TiO_2$  (рутил) при катодной поляризации не наблюдалось, что указывало на отсутствие электрохромного эффекта и согласовалось с имеющимися литературными данными.

При введении в нитратный расплав добавок кислородосодержащих солей, наблюдалось возрастание агрессивности расплава и, следовательно, увеличивалась дефектность оксида титана. При этом наблюдалось заметное возрастание предельных токов электрохромных волн *I* и *II* и усиление интенсивности окрашивания в области потенциалов первой и второй волн ( $-0,65 \div -0,85$  В). Это свидетельствовало об улучшении электрохромных свойств образующихся оксидных плёнок.

Наиболее сильно ток возрастал при введении в нитратный расплав иона фтора. При этом на вольт-амперной кривой появлялась дополнительная волна *IIa*, начинающаяся при потенциале  $-0,87$  В. Эта волна имела слабо выраженный максимум и заканчивалась предельным током. Волна *IIa* также обусловлена протеканием электрохромного процесса, что подтверждалось визуально наблюдаемым интенсивным окрашиванием поверхности электрода при потенциалах этой волны ( $-0,87 \div -0,97$  В). В области потенциалов волны *III* ( $\varphi_H^{III} = -1,0 \div -1,03$  В) изучаемый образец постепенно приобретал ещё более тёмно-синий цвет и наблюдалось выделение газообразного водорода.

Для сравнения, была снята вольт-амперная кривая на неокисленном титане. В этом случае наблюдалась слабовыраженная волна с потенциалом начала около  $-0,15$  В, обусловленная процессом образования гидроксида титана.

Далее следовала волна, отвечающая процессу разряда водородных ионов ( $\varphi_H = -0,6$  В), сопровождающегося образованием газообразного водорода по реакциям:



Из сопоставления полученных результатов видно, что на оксидированном титане наблюдается заметный сдвиг волны разряда ионов водорода в сторону более отрицательных потенциалов на  $0,27 \div 0,4$  В. Это обусловлено омическим падением напряжения в оксидной плёнке ( $iR$ ). При потенциалах, отрицательнее  $-0,76 \div -0,82$  В (для расплава  $NaNO_3-KNO_3$ ) и  $-1,0 \div -1,03$  В (для расплава  $(NaNO_3-KNO_3)-KF$ ) кривые, полученные на оксидированном и неоксидированном электродах, практически сливаются и на катоде становится возможным процесс выделения газообразного водорода. Установлено, что это обстоятельство является одной из причин деградации электрохромного титанового электрода, связанного с отслоением оксида от поверхности титана выделяющимся водородом. Добавление иона  $F^-$  и возникновение при этом более дефектной структуры оксида приводило к возрастанию скорости электрохромного процесса и увеличению количества образованной водородтитановой бронзы.

С целью оценки стабильности электрохромных характеристик анодных оксидных плёнок  $TiO_2$  (рутил), полученных в нитратных расплавах, были проведены эксперименты по длительному циклированию электрохромной ячейки. Опыты проводились в растворе серной кислоты (2N). Рабочим электродом служил предварительно окисленный в расплаве  $(NaNO_3-KNO_3)-KF$  (0,01 м) титановый образец, а катодом – графитовый стержень ( $S=3,2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>). Поляризация ячейки осуществлялась прямоугольными импульсами напряжения различной полярности с частотой 1 Гц и амплитудой напряжения 1,0 В с помощью генератора Г6-15. В процессе циклирования через определённые интервалы времени проводились измерения коэффициента контраста  $K$ . Продолжительность циклирования ячейки составила 287 часов ( $1,03 \cdot 10^6$  циклов), что значительно превышало данные работы.

В начальный период времени (в течение 24 часов) наблюдалось значительное увеличение коэффициента контраста, связанное с возрастанием дефектности оксидной плёнки. По истечении 48 часов значение  $K$  практически стабилизировалось и достигло величины, близкой к 10. Постоянство значений коэффициента контраста в процессе последующего циклирования указывало на высокую стабильность электрохромных свойств изученных оксидных слоёв.

Таким образом, проведённые длительные испытания показывали, что оксидные плёнки на титане, полученные при оксидировании в нитратных расплавах с добавкой иона  $F^-$  при температурах 615–635 К характеризуются высокой скоростью электрохромной реакции и интенсивностью окрашивания, а также стабильностью по отношению к кислым водным растворам. Это делает их перспективными для дальнейшего использования при разработке электрохромных индикаторных устройств.

*Библиографический список*

1. Кузьмина М.Ю., Кузьмин М.П. Явление электрохромного эффекта в тонких плёнках оксида титана // Вестник ИрГТУ. – 2011. – № 2 (49). – С. 136–142.

2. Кузьмина М.Ю., Кузьмин М.П. Коэффициент контраста титанового электрохромного электрода // Вестник ИрГТУ. – 2011. – № 8 (55) – С. 139–143.

3. Кузьмина М.Ю., Кузьмин М.П. Электрохромные свойства оксида титана // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. – 2011. – № 1. – С. 115–120.

## **УЛУЧШЕНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ПРОБ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ**

М.П. Кузьмин<sup>1</sup>, М.Ю. Кузьмина<sup>2</sup>, А.А. Пьявкина<sup>3</sup>

<sup>1</sup> магистрант гр. МЦм-13 ИрГТУ, e-mail: [Mike12008@yandex.ru](mailto:Mike12008@yandex.ru),

<sup>2</sup> к.х.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [Mike12008@yandex.ru](mailto:Mike12008@yandex.ru)

<sup>3</sup> студент гр. МЦ -10 ИрГТУ, e-mail: [pyavkinaa@mail.ru](mailto:pyavkinaa@mail.ru)

Благодаря сочетанию физико-механических и химических свойств алюминий в настоящее время является наиболее широко используемым металлом после стали и чугуна. В числе этих свойств следует отметить его легкость и прочность при легировании другими металлами, стойкость против коррозии, высокую электро- и теплопроводность, прекрасную обрабатываемость и способность к рециклированию.

С ростом объёмов производства литейных сплавов на ИркАЗе возникли проблемы с проведением их химического анализа, а именно, большое число цилиндрических проб имело неоднородный химический состав. Методика спектрального анализа предполагает, что разница между тремя единичными определениями – “прожигами” не превышает определённой величины (норматив сходимости). Например, для кремния это 0,26%. При превышении данного норматива проба признаётся неоднородной. В этом случае анализируется вторая (параллельная) проба, и, если результат тот же – бракуется сам сплав. Для решения данной проблемы потребовался критический анализ конфигурации пробы, методики её отбора и анализа. В данной статье не рассматривается технология приготовления самого сплава, которая изначально определяет его однородность.

Неоднородность состава металла в пределах пробы, в масштабе порядка 3–15 мм должна определяться ликвацией. Ликвацией называют неоднородность химического состава в различных точках отливки, возникающую при неравновесных условиях кристаллизации. На практике любая кристаллизация является неравновесной. Ликвация разделяется на дендритную (внутрикристаллитную), зональную и гравитационную (по плотности). На ликвацию влияет: характер кристаллизации сплава, размеры и форма отливки, условия теплоотвода, газо-содержание и другие факторы, зависящие от специфики литья. Зональная лик-

зация подразделяется на прямую и обратную. Прямая зональная ликвация – ликвидирующие компоненты при кристаллизации концентрируются в центральной части слитка. Обратная зональная ликвация – ликвидирующие компоненты концентрируются на периферии слитка. Такая ликвация в алюминиевых сплавах характерна для меди, кремния, магния и цинка. Характер и масштабы неоднородности химического состава в пробах позволяют отнести данное явление именно к зональной ликвации.

Был изучен характер ликвации кремния, магния и титана в пробах и чушках.

Изучено распределение элементов по глубине при последовательном срезе донной части каждой пробы с шагом 4 мм. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 Содержание компонентов на различной глубине среза пробы

| № пробы        | Содержание Si,<br>%<br>при глубине среза |            |            | Содержание Mg,<br>%<br>при глубине среза |             |             | Содержание Ti,<br>%<br>при глубине среза |             |              |
|----------------|------------------------------------------|------------|------------|------------------------------------------|-------------|-------------|------------------------------------------|-------------|--------------|
|                | 4 мм                                     | 8 мм       | 12 мм      | 4 мм                                     | 8 мм        | 12 мм       | 4 мм                                     | 8 мм        | 12 мм        |
| 1              | 7,04                                     | 6,79       | 6,86       | 0,376                                    | 0,387       | 0,369       | 0,109                                    | 0,113       | 0,114        |
|                | 6,99                                     | 6,92       | 6,89       | 0,371                                    | 0,372       | 0,376       | 0,110                                    | 0,110       | 0,113        |
|                | 6,92                                     | 7,02       | 6,99       | 0,365                                    | 0,358       | 0,374       | 0,112                                    | 0,116       | 0,116        |
| <b>среднее</b> | <b>7,0</b>                               | <b>6,9</b> | <b>6,9</b> | <b>0,37</b>                              | <b>0,37</b> | <b>0,37</b> | <b>0,11</b>                              | <b>0,11</b> | <b>0,11</b>  |
| 2              | 7,05                                     | 6,71       | 6,54       | 0,377                                    | 0,371       | 0,351       | 0,109                                    | 0,116       | 0,118        |
|                | 6,93                                     | 6,93       | 6,89       | 0,375                                    | 0,373       | 0,349       | 0,112                                    | 0,111       | 0,115        |
|                | 7,01                                     | 6,78       | 6,87       | 0,377                                    | 0,378       | 0,377       | 0,109                                    | 0,116       | 0,112        |
| <b>среднее</b> | <b>7,0</b>                               | <b>6,8</b> | <b>6,8</b> | <b>0,38</b>                              | <b>0,37</b> | <b>0,36</b> | <b>0,11</b>                              | <b>0,11</b> | <b>0,115</b> |

|                |            |            |            |             |             |             |             |             |             |
|----------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 3              | 6,65       | 6,75       | 6,68       | 0,365       | 0,373       | 0,367       | 0,114       | 0,113       | 0,114       |
|                | 6,72       | 6,71       | 6,72       | 0,371       | 0,373       | 0,373       | 0,113       | 0,115       | 0,115       |
|                | 6,76       | 6,68       | 6,78       | 0,370       | 0,359       | 0,374       | 0,114       | 0,114       | 0,114       |
| <b>среднее</b> | <b>6,7</b> | <b>6,7</b> | <b>6,7</b> | <b>0,37</b> | <b>0,37</b> | <b>0,37</b> | <b>0,11</b> | <b>0,11</b> | <b>0,11</b> |

Из таблицы 1 видно, что имеется обратная ликвация Si и Mg, (при этом разброс содержания кремния и магния составляет соответственно 0,2 % и 0,02 %).

В таблице 2 показано как проявляется зональная ликвация в поперечном сечении пробы на глубине среза 12 мм при расстоянии между центрами “прожигов” 8–12 мм.

Таблица 2 Содержание компонентов в поперечном сечении проб на глубине среза 12мм

| № пробы | Содержание Si в пробе, % |              | Содержание Mg, % |              | Содержание Ti, % |              |
|---------|--------------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
|         | в центре                 | на периферии | в центре         | на периферии | в центре         | на периферии |
| 1       | 6,86                     | 6,89         | 0,369            | 0,376        | 0,114            | 0,113        |
|         |                          | 6,99         |                  | 0,374        |                  | 0,116        |
| 2       | 6,54                     | 6,89         | 0,351            | 0,349        | 0,118            | 0,115        |
|         |                          | 6,87         |                  | 0,377        |                  | 0,112        |
| 3       | 6,68                     | 6,72         | 0,367            | 0,373        | 0,114            | 0,115        |
|         |                          | 6,78         |                  | 0,374        |                  | 0,114        |

Из таблицы 2 следует, что Si, Mg так же, как и в предыдущем эксперименте (см. таблицу 1), при кристаллизации сплава обогащают периферию.

Авторы исследовали ликвацию при литье малогабаритных чушек сплава на конвейере. Температура изложницы конвейера в процессе работы достигает более 350 °С, объём чушки намного больше пробы, поэтому возможно ликвация легирующих компонентов будет большой. Для исследования ликвации в чушке изготовлены темплеты поперечного среза 15-кг чушек. Затем методом спектрального анализа определено содержание Si в литниковой и донной части образцов. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 Результаты спектрального анализа темплетов 15-кг чушек сплава

| Точка прожига               | Содержание Si,<br>% |
|-----------------------------|---------------------|
| Литниковая часть            | 7,0-6,5             |
| Донная часть                | 6,6-7,1             |
| Боковая часть – район замка | 6,94                |
| Торцевая часть              | 6,93                |
| Литниковая часть            | 6,5-6,8             |
| Донная часть                | 6,5-7,2             |
| Боковая часть – район замка | 7,08                |
| Торцевая часть              | 7,07                |

Как видно из таблицы 3, разброс Si в готовой продукции (в литниковой части) составляет 0,5–0,6 %. Так как скорость кристаллизации чушки в боковых и торцевых частях выше, чем в донной и литниковой частях, вероятно химический состав именно этих участков близок к истинному среднему составу сплава.

На основе проведённых исследований был определён способ повышения однородности проб для спектрального анализа. Это увеличение скорости охлаждения сплава с соответствующим измельчением макроструктуры металла и подавлением зональной ликвации. Повысить скорость охлаждения можно, повысив теплоаккумулирующую способность литейной формы и уменьшив толщину стенки отливки. До сих пор речь шла о цилиндрических пробах диаметром 35 мм и высотой около 40 мм, залитых в стальные тонкостенные изложницы. Причём эти изложницы в ходе работы могут существенно нагреваться.

С целью увеличения скорости охлаждения были внедрены “грибковые пробы”, отливаемые на медную пластину. Толщина шляпки – 4 мм на порядок меньше приведённой толщины цилиндрической пробы, а теплоёмкость меди почти на порядок превышает теплоёмкость стали. После внедрения “грибковых проб” неоднородность химического состава проб была снижена до допустимых пределов. С этой целью также была изменена схема контроля. В случае неоднородности пробы теперь отбирается и анализируется металл непосредственно от чушки в месте наименьшего проявления ликвации.

#### *Библиографический список*

1. Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю., Кучина В.В. Устранение усадочных дефектов при литье малогабаритных чушек из алюминия // Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ре-

сурсов: материалы докл. науч.-техн. конф. с междунар. участием, апр. 2012 г. – Иркутск, 2012. – С. 73–75.

2. Кузьмин П.Б., Стрелов А.В., Рагозин А.Л., Кузьмина М.Ю., Кузьмин М.П. Предотвращение усадочных дефектов при литье малогабаритных чушек алюминия и его сплавов // Цветные металлы 2011: сборник докл. 3-го междунар. конгресса, сент. 2011 г. – Красноярск, 2011. – С. 504–509.

## **К ВОПРОСУ ВОЗВРАТА В ПРОИЗВОДСТВО ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ**

В.В. Сомов<sup>1</sup>, А.Н. Баранов<sup>2</sup>, Н.В. Немчинова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> магистрант гр. МЦМ-13-1 химико-металлургического факультета ИрГТУ, г. Иркутск, e-mail: somob-boba@yandex.ru

<sup>2</sup> д.т.н., профессор кафедры МЦМ, e-mail: a\_baranow@mail.ru

<sup>3</sup> д.т.н., заведующая кафедрой МЦМ ИрГТУ, e-mail: ninavn@istu.edu

Электролитическое получение алюминия сопровождается значительным объемом образования различных твердых отходов. К основным фторуглеродсодержащим отходам, образующимся при эксплуатации электролизеров с самообжигающимися анодами Содерберга, относятся: пыль, улавливаемая в электрофильтрах, шлам газоочистки, угольная пена и отработанная футеровка [1].

Данные отходы представляют опасность для окружающей среды, т.к. содержат соединения фтора – криолит, фтористый алюминий и натрий. Общий расход фторидов при электролизе алюминия составляет 35–70 кг на тонну произведенного алюминия и примерно половина этой массы удаляется из ванны с отходящими газами. В газах, выделяющихся из электролизера, доминирующая роль принадлежит сумме оксида и диоксида углерода, но в них содержатся и такие соединения как  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{HF}$ , а также смолистые возгоны из анодов [2].

Помимо газовой составляющей, в отходящих из электролизера газах содержатся твердые частицы, возникающие в результате пыления исходных сырьевых компонентов, загружаемых в электролизер. Пыль образуется так же при погрузочно-разгрузочных работах и транспортных операциях с сырьем.

Перечисленные виды отходов по мере образования складировать преимущественно на специально оборудованных шламовых полях, где на сегодняшний день у алюминиевых заводов хранится более 3 млн. тонн. Накопление гигантских объемов фторуглеродсодержащих отходов представляет собой серьезную экологическую угрозу из-за наличия в них токсичных соединений. Кроме того, складирование отходов связано со значительными материальными затратами на строительство и эксплуатацию шламохранилищ. Требования к полигонам для приема, переработки и захоронения промышленных отходов требуют значительных капиталовложений в их сооружение и эксплуатацию. Поэтому меры,

направленные на снижение количества твердых отходов являются целесообразными как с экологической, так и с экономической точки зрения.

На сегодняшний день известно несколько десятков технических решений по переработке и утилизации пыли электрофильтров, шлама газоочистки, хвостов флотации [3]. Данные решения можно классифицировать следующим образом:

- пирометаллургические способы переработки;
- гидрометаллургические методы;
- механические способы переработки.

Несмотря на обилие проектов, ни один из них не был доведен до крупномасштабной промышленной реализации на действующих предприятиях.

Для проведения лабораторных испытаний нами были изучены химический, фазовый, и гранулометрический составы трех проб пыли электрофильтров и шламов газоочистки ОАО «РУСАЛ Братск» (таблица 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики твердых отходов  
алюминиевого производства

| Материал               | Химический состав, % вес |       |       |                  |                                |       |                 |       |
|------------------------|--------------------------|-------|-------|------------------|--------------------------------|-------|-----------------|-------|
|                        | F                        | Al    | Na    | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C     | SO <sub>4</sub> | Смолы |
| Пыль электрофильтров   | 15-27                    | 10-33 | 5-11  | 0,2-0,5          | 1-4                            | 12-45 | 1-6             | 4-10  |
| Шлам газоочистки       | 13-17                    | 12-28 | 10-17 | 0,2-0,5          | 1-2                            | 13-15 | 3-7             | 2-9   |
| Пена угольная          | 28-32                    | 11-14 | 14-16 | 0,5-1            | 0,5-1                          | 25-30 | 0,1-1           | —     |
| Хвосты флотации        | 6-11                     | 2-4   | 3-5   | 0,1-0,5          | 0,1-0,5                        | 75-85 | 0,5-2,5         | —     |
| Отработанная футеровка | 11-14                    | 13-16 | 10-13 | До 10            | До 2,5                         | 50-70 | 0,2-0,6         | —     |

| Другие характеристики твердых фторсодержащих отходов |                         |                                                                        |                 |
|------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Наименование                                         | D <sub>част</sub> , мкм | Средний минеральный и фазовый состав                                   | Кол-во, т/сутки |
| Шлам газоочистки                                     | 0,2-10                  | Криолит ≈55%; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≈15%; C ≈25%; примеси ≈5% | 6-15            |
| Пыль электрофильтров                                 | 10-70                   | То же                                                                  | 14-18           |
| Хвосты флотации                                      | 0,3-25                  | C ≈80%; криолит ≈15%; примеси ≈5%                                      | 16-20           |

Проба №1 являлась продуктом процесса перемешивания двух составляющих шлама и пыли. Пробы №2 и 3 были отфильтрованы на заводском оборудовании, но не подвергались процессу сушки на заводе.

С целью подбора оптимального состава шихты для брикетирования шламов газоочистки и пыли электрофильтров была проведена серия экспериментов, в которых полученные пробы подвергались брикетированию в специальной матрице-пуансоне диаметром 2,5см на лабораторном прессе, а затем выдержке при температуре 240°C для упрочнения.

При подготовке брикетов на основе шламов газоочистки и пыли электрофильтров мы руководствовались основными требованиями, сформулированными для брикетов, применяемых на предприятиях черной металлургии:

1. брикеты должны быть механически прочными;
2. иметь достаточно высокую пористость, чтобы не наблюдалось снижение газопроницаемости;
3. не должны содержать вредных примесей;
4. помимо восстановительной способности они должны обладать достаточной теплотворной способностью.

Для определения использования эффективного связующего при соотношении (1:1) в шихте, состоящей из шлама газоочистки и пыли электрофильтров, были проведены эксперименты со следующими материалами: известь, сульфит натрия, цемент, низкосортная мука.

Одной из альтернатив процессу брикетирования может стать такой способ переработки, как грануляция или окомкование. Этот вариант необходимо принимать во внимание, так как оборудование для окатывания материалов намного проще в конструктивном плане, и при этом обеспечивает достаточно большую производительность.

В некоторых отраслях металлургии гранулирование используется при подготовке шихты к плавке и заменяет собой процесс агломерации или брикетирования. В золотодобывающей промышленности бедные руды окатывают со связующим, в качестве которого выступает цемент. Далее эти гранулы направляются на цианирование в колоннах. В обоих случаях гранулированный материал должен иметь достаточную прочность, а при цианировании должен ещё и сопротивляться размывающему воздействию растворов.

Гранулы, полученные из смеси шлама газоочистки и пыли электрофильтров, обладали заметно меньшей прочностью при раздавливании и не были стойкими к истирающим воздействиям (по сравнению с брикетами данного же состава), но при этом их пористость оказалась намного выше. Эти данные говорят о том, что для использования подобных материалов в черной металлургии необходимо подобрать связующее, которое не приведет к потере газопроницаемости гранул, а также увеличит их прочность.

Нами были получены гранулы из отходов алюминиевого производства на грануляторах, используемых в НИиПИ «ТОМС» (г. Иркутск), рисунок 1.



Рис.1. Внешний вид гранул

В результате проведенных лабораторных исследований по получению брикетов была предложена технологическая схема производства фторуглеродсодержащих брикетов из шламов газоочистки и пыли электрофильтров алюминиевого производства [4].

#### *Библиографический список*

1. Электрометаллургия алюминия: учеб. пособие / И.С. Гринберг, В.Г. Терентьев, В.И. Чалых [и др.]. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. – 350 с.
2. Рециклинг и утилизация фторуглеродсодержащих отходов алюминиевого производства / А.Н. Баранов, Н.В. Немчинова, В.В. Аникин [и др.] // Вестник ИрГТУ. – 2012. – №2 (61). – С. 63-70.
3. Куликов Б.П., Истомин С.П. Переработка отходов алюминиевого производства, 2-е изд. – С.-Пб: Изд-во МАНЭБ, 2004. – 480 с.
4. Баранов А.Н., Каменский А.О., Янюшкин А.С. Брикетирование фтористых солей при использовании их в производстве алюминия // Системы. Методы. Технологии. – 2011. – № 1(9). – С.103-109 .

### **КРЕМНИЙ КАК ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Т.А. Бузикова<sup>2</sup>, Н.В. Немчинова<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> студент гр. МЦб-11-1, химико-металлургического факультета ИрГТУ,  
e-mail: [buzik2009@mail.ru](mailto:buzik2009@mail.ru)

<sup>2</sup> д.т.н., заведующая кафедрой МЦМ ИрГТУ, e-mail: [ninavn@istu.edu](mailto:ninavn@istu.edu)

Кремний, как элемент, обладающий рядом полезных для народного потребления физических и химических свойств, нашел свое применение в различных отраслях промышленности [1].

В последние годы к кремнию металлургических марок предъявляются требования по предельному содержанию в нем не только примесей железа, алюминия и кальция (согласно ГОСТ2169-69), но и других элементов (тяжелых цветных металлов, бора, фосфора, углерода). Рудное (кремнеземсодержащее) сырье, применяемое для производства кремния, должно содержать как можно меньше примесей и намазок глины, земли и пустой породы. В качестве восстановителя в процессе плавки используют углеродсодержащие материалы, обладающие большим, чем кремний, химическим сродством к кислороду при высоких температурах.

Для технического кремния достаточной считается химическая чистота до 98мас.% по кремнию, но для «солнечного» кремния эта цифра составляет 99,99мас. %, а для кремния электронной техники – 99,999 мас. % и выше [3].

В настоящее время существует множество методов анализа, позволяющих определить химический состав готового продукта. Главная их цель – проверка сортности или типа различных металлов и сплавов. Одним из таких методов является металлографический анализ.

Металлографический анализ – это система комплексных испытаний над макро- и микроструктурой металлических материалов. Это классический способ исследования металлов на наличие посторонних включений, а также изучения влияния структуры на механические, электрические, магнитные и др. свойства [2].

Любое металлографическое исследование начинается с отбора пробы. Для этого ее поверхность подготавливают: шлифуют, полируют и подвергают травлению для полного выявления микроструктуры. После этого можно приступить к работе на микроскопе [3]. Металлографические микроскопы позволяют рассмотреть предметы в отражённом свете и могут использоваться для исследования строения непрозрачных предметов (металлов, пластмасс, металлокерамики и т. д.).

Наиболее распространены вертикальные металлографические микроскопы МИМ-6, МИМ-7 и горизонтальные металлографические микроскопы МИМ-8 (рис. 1). Металлографический микроскоп состоит из оптической системы, осветительного устройства и механической системы. В оптическую систему входят объектив, окуляр, иллюминатор, зеркало, призма и т. п.



**Рисунок 1. Металлографические микроскопы МИМ-8 и МИМ-7**

Исследование структуры под микроскопом может проводиться в светлом и тёмном поле, иногда в поляризованном свете. Разные фазовые соединения имеют различные характеристики при микроскопическом исследовании [4].

К более современным приборам для металлографических исследований является относится «Olympus GX-51», который является эргономичным, надежным инвертируемым микроскопом, специально сконструированным для выполнения всех контрольно-измерительных задач и техники испытаний материалов в целом, для входного контроля, контроля продукции, выборочной проверки технологического процесса.

Данный микроскоп оснащен цифровой камерой Altra20 и предназначен для получения в отражённом свете: светлопольных и темнопольных изображений; изображений дифференциального интерференционного контраста (DIC); изображений в поляризованном свете. Предельное увеличение микроскопа: 1000× (сменные объективы 5×, 10×, 20×, 50×, 100×).

Микроскоп имеет при себе сопутствующую программу «SIAMS Photolab», предназначенную для обработки поступающих с камеры снимков, поскольку современный уровень развития науки и промышленности обуславливает необходимость применения нестандартных подходов к разработке новых технологий анализа состава, структуры и свойств новых и традиционных материалов, а



**Рисунок 2. Микроскоп серии «Olympus GX-51»**

одним из основных источников получения такой информации являются изображения исследуемых материалов.

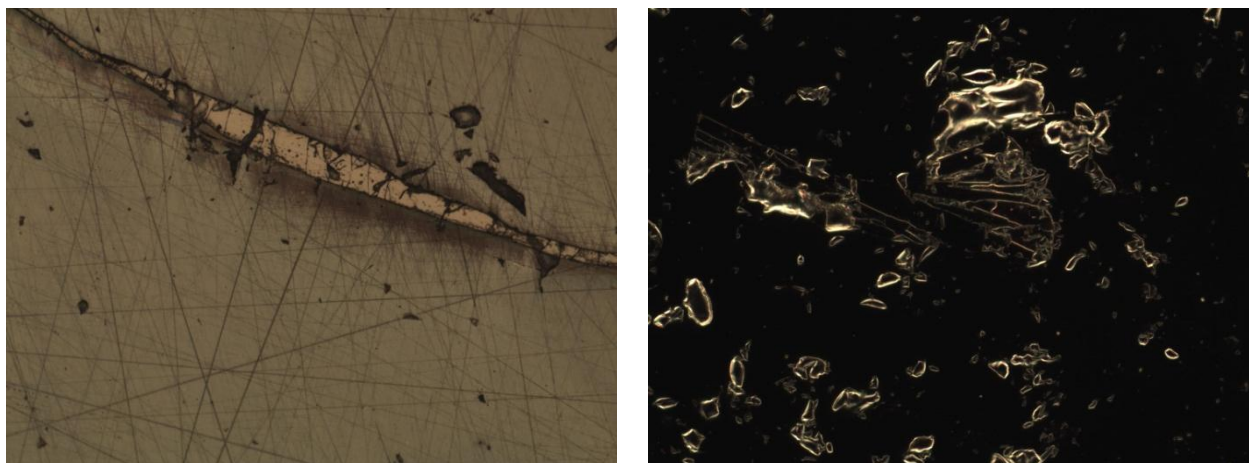
Необходимость обработки большого количества изображений, проведения массового анализа исследуемых образцов и устранения субъективных ошибок, вносимых операторами, привела к созданию анализаторов изображений – специализированных компьютерных программ. Одной из последних тенденций, направленных на достижение универсальности продуктов, высокой степени наглядности процессов обработки и анализа данных в сочетании с возможностью корректировки отдельных этапов и повышением уровня автоматизации процессов является разработка и применение программных продуктов, создаваемых по технологии электронных таблиц.

Обработка изображений в «SIAMS Photolab» производится в цепочке взаимосвязанных ячеек, содержащих исходное изображение, результаты промежуточных этапов обработки, конечное обработанное изображение и результаты измерений в виде чисел, графиков и гистограмм. После создания цепочки для обработки нового образца по заданному алгоритму достаточно заменить исходное изображение. При этом имеются возможности для визуального контроля и ручной настройки параметров любого этапа обработки. Помимо автоматизированной обработки, система позволяет проводить редактирование изображений в ручном и полуавтоматическом режимах. В системе предусмотрена генерация отчетов формата MS Word и экспорт изображений, числовых и текстовых данных в наиболее распространенные форматы. Библиотека функций системы содержит практически все известные на настоящий момент универсальные и большое количество уникальных алгоритмов обработки изображений. Поэтому достаточно разместить в ячейке таблицы интересующую функцию, выбрав ее из списка, и настроить параметры. После применения настроек результаты обработки отображаются в ячейке. Также возможно реализовывать уникальные функции с использованием макросов.

В «SIAMS Photolab» реализованы такие преимущества технологии электронных таблиц как универсальность, наглядность, простота использования, высокая степень автоматизации процесса обработки и анализа. Кроме того, система представляет собой среду для визуального моделирования, с элементами базы знаний в виде большого количества универсальных и уникальных алгоритмов обработки изображений.

По сравнению с другими способами анализа, металлографический анализ дает более наглядное изображение микроструктуры образца, позволяя при различных увеличениях наблюдать посторонние включения, которые остались после кристаллизации кремния. Оптический микроскоп «Olympus GX-51», на котором производились исследования, совместно с системой «SIAMS Photolab» дает возможность наблюдать фрагменты микроструктуры с увеличением до 100х.

В ходе работы на микроскопе «Olympus GX-51» нами были получены фотографии, анализ которых показал наличие в образцах интерметаллидов, а также посторонних неметаллических включений (недовосстановленных оксидов Са и Al, карбида кремния как промежуточного продукта карботермического процесса).



а

б

**Рисунок 3. Включения в образце кремния:**

а - интерметаллические (темное поле); б - неметаллические (светлое поле).

Таким образом, изучение макро-и микроструктуры кремния с помощью металлографического анализа позволяет определить наличие включений, которые влияют на качество изучаемого материала (металла, сплава).

#### *Библиографический список*

1. Немчинова Н.В., Клец В.Э. Кремний: свойства, получение, применение: учеб. пособие. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2008. – 272 с.
2. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов. – М.: Металлургия, 1988. – 320 с.
3. Немчинова Н.В., Бузикова Т.А., Богданович А.Н. Металлографический анализ как эффективный способ контроля за качеством конечной продукции // XVII Всероссийская научно-практическая конференция «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество»: материалы XVII Всероссийская научно-практ. конф. (8-11 окт. 2013 г., г. Новокузнецк) – Новокузнецк, 2013. – С. 216-220.
4. Немчинова Н.В., Гусева Е.А., Константинова М.В. Металлографическое исследование рафинированного технического кремния // Вестник ИрГТУ. – Иркутск, 2010. – № 5 (45). – С. 207-211.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ЗОЛОТА

Р.А. Краев<sup>1</sup>, А.В. Аксенов<sup>2</sup>, А.А. Васильев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> магистрант гр. МЦМ-13 ИрГТУ, e-mail: roman-kraev@mail.ru

<sup>2</sup> к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: aksenov2008@yandex.ru

<sup>3</sup> к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: vasiliev2008@yandex.ru

Формы нахождения благородных металлов в рудах имеют большое значение для их обогащения и гидрометаллургической переработки, так как определяют результаты извлечения благородных металлов в указанных процессах. Фазовый анализ золота дает достаточно полную картину распределения золота по минеральным формам и позволяет правильно выбрать методы извлечения золота из исследуемой руды.

В основе фазового анализа заложено использование физических и химических свойств золота.

Традиционная схема фазового анализа золота, описанная В.И. Зеленовым [1], предусматривает последовательное извлечение золота из измельченных руд амальгамацией, цианированием, цианированием остатка солянокислотной обработки и выщелачиванием царской водкой. Последующее определение золота в жидких и твердых фазах позволяет количественно оценивать следующие формы золота: свободное амальгамирующееся, в сростках, с кислоторастворимыми покрытиями, заключенное в сульфидах и кварце.

Существенное значение имеет выбор наиболее рациональных условий обработки растворителем: продолжительность обработки, температура, степень измельчения обрабатываемой пробы, отношение массы твердого вещества к массе жидкого, скорость перемешивания реакционной смеси и др.

Амальгамацией извлекают в основном свободные частицы самородного золота с чистой поверхностью. Эффективность амальгамации существенно снижается при уменьшении крупности золота, особенно для частиц размером менее 20-30 мкм. Извлечение золота в амальгаму падает с уменьшением пробы золота и при наличии поверхностных пленок. Амальгамация не извлекает золото, заключенное в «рубашку» из сульфидов и минералов пустой породы. Для предотвращения пемзования ртути (дробления ее на мельчайшие шарики) в амальгамацию подают едкий натрий в количестве 2-3 кг на 100 кг материала. С целью освобождения золота от оксидных пленок применяют кислотную обработку, которую производят раствором соляной кислоты с концентрацией 150 г/л. Длительность амальгамации определяется экспериментально, и чаще всего составляет 2-3 ч. [4].

Для того чтобы определить коэффициенты физической, химической депрессии и сорбционной активности, выраженные через относительные количе-

ства золота, недоизвлекаемого на стадии цианистого выщелачивания, возникла необходимость разработки новой схемы рационального анализа руды.

Схема усовершенствованного рационального анализа руды на золото, представленная в книге В.В. Лодейщикова [2] и на рисунке, имеет ряд дополнений к традиционному анализу.

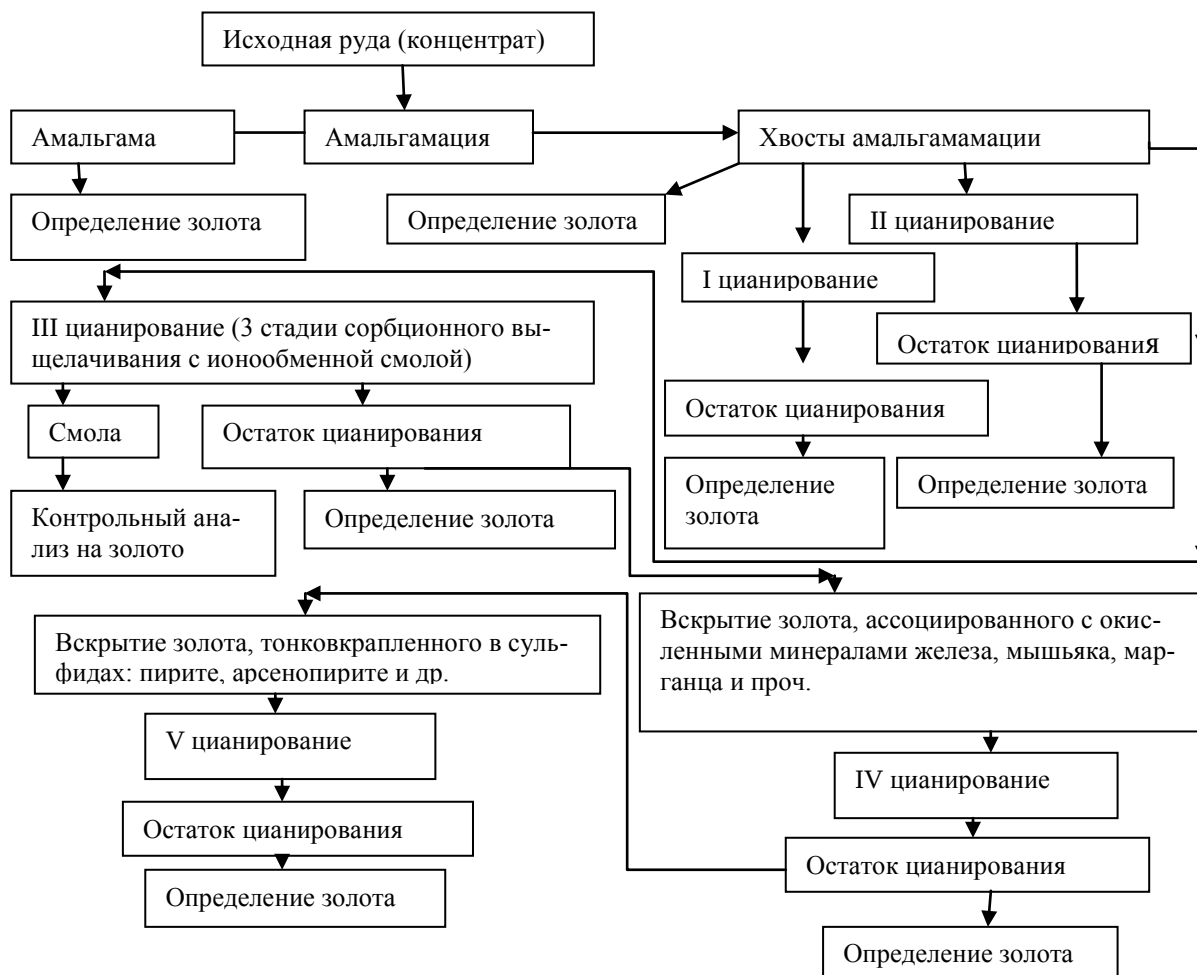


Рисунок. Схема усовершенствованного рационального анализа руды на золото

Процесс амальгамации проводят по классическому методу. Хвосты амальгамации подвергают цианированию в трех различных режимах. Первый из них характеризует стандартные условия цианирования. По результатам выщелачивания золота в данных условиях делают заключение о степени упорности исследуемой руды. Если руду относим к категории упорных, то для выявления причин упорности в схему рационального анализа вводим операции II и III цианирования. II-е цианирование производим в 3 последовательных стадии (по 8 ч) с полной сменой выщелачивающих растворов после 1-й и 2-й стадий. III цианирование проводим также в 3 стадии, но с дополнительным введением в пульпу высокоактивного гранулированного сорбента, например анионообменной смолы АМ-2Б в циан-форме. Суммарная продолжительность цианистого выщелачивания золота во всех трех вариантах цианирования составляет 24 ч,

т.е. соответствует продолжительности I-го цианирования. Остальные условия гидрометаллургической обработки остаются соответствующими режиму первого цианирования.

Трехкратная обработка материала свежими цианистыми растворами позволяет устранить проявление химической депрессии золота. В то же время введение в цианистую пульпу анионообменной смолы обеспечивает относительно полную нейтрализацию присутствующих в исходной руде или концентрате природных сорбентов и следовательно, предотвращает возможность осаждения золота рудной массой.

Последней стадией рационального анализа является определение массовой доли тонковкрапленного золота в отдельных минеральных составляющих руды путем растворения золотосодержащих минералов в кислых растворах ( $HCl$  и  $HNO_3$ ) с последующим цианированием остатков химической обработки.

При наличии в руде оксидных форм мышьяка или сурьмяных минералов целесообразно введение операции щелочной обработки кеков III-го цианирования в следующем режиме: концентрация  $NaOH$  70-100 г/л; Ж:Т=4:1; температура 90-95 °С, продолжительность 2 ч. При сильно выраженной химической депрессии количество стадий выщелачивания может быть увеличено до 4-х и более до получения максимально возможного извлечения золота в цианистые растворы.

Распределение тонковкрапленного золота между отдельными сульфидами может быть установлено на основе дополнительных экспериментов бактериального выщелачивания в «мягком» режиме. Из-за длительности данных экспериментов, эта стадия не является экспрессной и на практике не применяется.[5]

Для отдельных руд, обладающих сильно выраженной сорбционной активностью по отношению к цианистым комплексам золота, целесообразно подвергать углеродсодержащую руду или концентрат глубокому кислотному выщелачиванию, а полученный углистый остаток обрабатывать по двум вариантам: прямым цианированием и цианированием с предварительным окислительным обжигом, способствующим переводу углерода в газовую фазу [2].

Недостатком всех известных методик фазового анализа является применение весьма токсичных цианистых солей. Поэтому предложенная в ЦНИГРИ замена их сернокислым раствором тиомочевины — полезное усовершенствование. Перед обработкой тиомочевинной из проб необходимо удалить кислоторастворимые минералы, чего достигают выщелачиванием 2 %-й  $H_2SO_4$  (1-2 ч) с последующей промывкой водой. Затем пробы перемешивают в растворе содержащем 1 % тиомочевины, 0,5 %  $H_2SO_4$  и 0,3 % железомонийных квасцов; отношение Т:Ж=1:3, длительность перемешивания 24 ч. Твердую и жидкую фазы разделяют и опробуют на золото. Результаты тиомочевинного выщелачивания продуктов с малым содержанием кислоторастворимых минералов практически идентичны результатам цианирования. Для руд с высоким содержанием кислоторастворимых материалов, в первую очередь карбонатных, метод выщелачивания тиомочевинной не рекомендуется [1].

Метод последовательного вскрытия и выщелачивания золотосодержащих минералов с целью установления характера связи «невидимого» золота с отдельными рудными и породообразующими компонентами достаточно широко применяется в современной зарубежной практике научных исследований. Этот метод называют «диагностическим выщелачиванием». Последовательность проведения диагностического выщелачивания показана в (табл. 1).

Определено, что при последовательной реагентной обработке руды на каждой операции, кроме разложения данного минерала, происходит частичное (примерно на 10 %) разложение последующего минерала [3].

**Таблица 1**

**Последовательность проведения диагностического выщелачивания**

| Реагент                         | Выделяемый компонент                            |
|---------------------------------|-------------------------------------------------|
| $NaCN$ (промывка)               | Осадки золота                                   |
| $NaCN$ (выщелачивание)          | Золото                                          |
| $Na_2CO_3$                      | Гипс и арсенаты                                 |
| $HCl$                           | Кальцит, доломит, галенит, пирротин             |
| $HCl/SnCl_2$                    | Гематит, ферриты                                |
| $H_2SO_4$                       | Сульфиды меди и цинка, неустойчивые пири-<br>ты |
| $FeCl_3$                        | Сфалерит, тетраэдрит, неустойчивые сульфиды     |
| $HNO_3$                         | Пирит, марказит, арсенопирит                    |
| $C_2H_2O_4$ (щавелевая кислота) | Оксиды, покрывающие силикаты                    |
| $HF$                            | Силикаты                                        |
| $CH_3CN$ (ацетонитрил)          | Элюирование золота из графита, углей и керогена |

На основании анализа различных методик фазового анализа золота, можно утверждать, что ни одна из них не является методически совершенной и пригодной для руд всех типов. Тем не менее, фазовый анализ дает исследователям-технологам весьма ценную информацию и применение этого анализа во всех случаях оправдано. Следует учитывать, что подход к выбору методик фазового анализа индивидуален для каждой отдельной руды.

*Библиографический список*

1. Зеленов В. И. Методика исследования золото- и серебросодержащих руд.- М.: Недра, 1989.- 302 с.
2. Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: В 2х томах.- Иркутск: ОАО «Иргиредмет», 1999. Т.1. 342 с.
3. Захаров Б. А., Меретуков М. А. Золото: упорные руды. - М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2013.- 452 с.

4. Сенченко А. Е., Ульянов С. В., Аксенов А. В. Методика выполнения фазового анализа золота. - Иркутск: ООО НИИПИ «ТОМС», 2013. -15 с.
5. Henley K.J. A review of recent developments in the process mineralogy of gold // Extract. Met. Gold and Base Metals: Proc. Int. Conf. Extract. Met. Gold and Metals, Kalgoorlie, Oct. 26-28, 1992.- Melbourne, 1992.- P. 177-194.

## **ОПИСАНИЕ И РЕЖИМНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ ПО ОПЕРАЦИЯМ**

М. Д. Окулов<sup>1</sup>, Н. В. Немчинова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> студент гр. МЦб -11 ИрГТУ, e-mail: [rainbow.ok@mail.ru](mailto:rainbow.ok@mail.ru)

<sup>2</sup> д.т.н., зав. кафедрой МЦМ ИрГТУ, e-mail: [ninavn@istu.edu](mailto:ninavn@istu.edu)

В основе электролитического производства алюминия лежит электролиз криолитоглиноземных расплавов, основными компонентами которых являются: криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) фтористый алюминий ( $\text{AlF}_3$ ) и глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

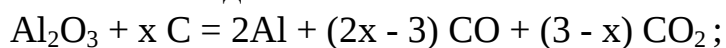
Основной частью электролита является криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), который является наилучшим растворителем глинозема. Различные добавки к электролиту изменяют его физико-химические свойства и влияют на технологические параметры работы электролизера. Необходимыми добавками, используемыми в промышленности, являются фтористый алюминий (от 2 до 14 % масс.) и фтористый кальций (до 8 % масс.). Обе эти добавки снижают точку плавления электролита. Температура электролита при нормальном технологическом режиме электролиза составляет 950 – 965 °С.

Положительно заряженные ионы (катионы) разряжаются на катоде, а отрицательно заряженные (анионы) – на аноде.

На угольном аноде происходит разряд кислородсодержащих ионов с образованием оксидов СО и СО<sub>2</sub>.

На границе раздела фаз алюминий-электролит протекают реакции восстановления ионов трехвалентного алюминия.

Суммарная реакция, происходящая в электролизере, может быть представлена в виде:



т.е. теоретически в процессе электролиза расходуется глинозем и углерод, а также электроэнергия на разложение глинозема и поддержание рабочей температуры. Фактически расходуются и фтористые соли вследствие их улетучивания, впитывания в футеровку и механических потерь. Процесс электролиза непрерывный, поэтому периодически в электролит загружают глинозем, а в анод – анодную массу. Для поддержания уровня и состава электролита загружают вторичный криолит, оборотный электролит, фтористый алюминий, фтористый кальций [1].

При получении алюминия-сырца образуется вторичное сырьё: алюминиевые «козлы», пушонка, сметки, литейный шлак. Переплавка алюминиевых «козлов» на действующих электролизерах запрещена; они поступают в переработку в литейное производство, где они переплавляются в пламенной печи. Пушонка дробится на участке дробления, где также производится её разделение на две составляющие фракции: солевая составляющая направляется в процесс производства вторичного криолита, а металлическая составляющая и неподдающиеся дроблению компоненты транспортируются в корпуса электролиза для переплавки на действующих электролизерах. Сметки (глинозем и оборотный электролит, собранный с нулевой отметки корпусов электролиза) проходят стадию просеивания и возвращаются в производство для переплавки на действующих электролизерах. Литейный шлак, возникающий в процессе производства товарного алюминия, транспортируется на переработку сторонней организации. Все операции, связанные с переплавкой вторичного сырья на действующих электролизерах, должны выполняться в строгом соответствии с требованиями инструкций по охране труда, действующих технологических регламентов процессов и карт пошаговых выполнений операций.

Важнейшим показателем, характеризующим состояние технологического процесса, является форма рабочего пространства ванны (ФРП). В процессе эксплуатации на периферии шахты ванны образуются настыль и гарниссаж. Таким образом, на электролизере создается определенная ФРП, которая зависит главным образом от теплового состояния электролизера. На рисунке 1 приведены разрезы ванны, работающей при разном тепловом режиме. На горячо работающей ванне объем настыли значительно меньше, а корка электролита — мягче. На таких ваннах уровень металла значительно снижается. Ванны, работающие в холодном режиме, имеют мощную настыль, далеко уходящую под анод, прочную электролитную корку.

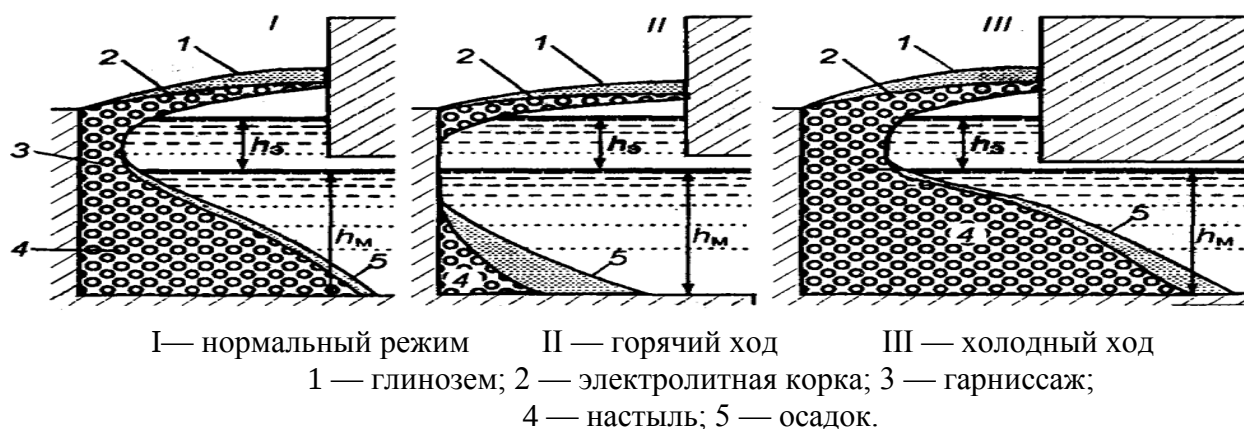
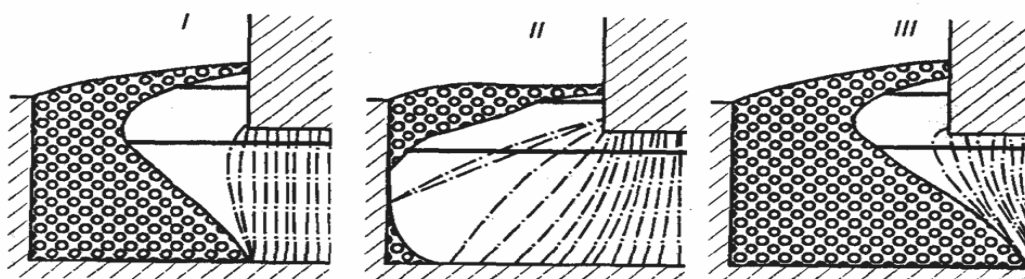


Рисунок 1. Форма рабочего пространства электролизера

От конфигурации ФРП зависит распределение тока в ванне (рисунок 2.). На горячо работающей ванне катодная плотность тока меньше, чем на нормально работающем электролизере, что приводит к обратной реакции и снижению выхода по току. При холодном ходе возрастает перепад напряжения в подине из-за уменьшения ее поверхности и повышения плотности тока. Кроме того, большие токи, протекающие по элементам конструкции электролизера и ошиновке, образуют сильное магнитное поле, зависящее от взаимного расположения токоведущих элементов. Наличие горизонтальной и вертикальной составляющих тока в расплаве способствует образованию электромагнитных сил, приводящих к искажению поверхности металла и возникновению циркуляции, негативно влияющих на показатели процесса.



I — нормальный режим      II — горячий ход      III — холодный ход.

Рисунок 2. Распределение тока в ванне

Заданная температура процесса поддерживается за счет теплоты, выделяемой при прохождении тока через все элементы электролизера: анод, электролит, катод. Количество теплоты определяется силой электрического тока, одинаковой для всех электролизеров серии, рабочим электрическим напряжением на электролизере и количеством и напряжением анодных эффектов. Рабочее напряжение на электролизере устанавливается индивидуально, в зависимости от его технологического состояния (путем изменения МПР). Необходимо поддерживать минимальное значение рабочего напряжения, обеспечивающее нормальное протекание технологического процесса. За счет выполнения регламентов и функционирования системы управления электролизером должны сокращаться до минимума количество анодных эффектов [2].

Образующийся в процессе электролиза жидкий алюминий периодически выливается из электролизеров, тем самым в электролизерах поддерживается технологически необходимый уровень металла, установленный технологическими регламентами. Вылитый алюминий-сырец в ковшах отправляется для переработки в ЛО.

Таким образом, электролитическое производство алюминия представляет собой совокупность весьма сложных процессов, которые требуют обязательного соблюдения всех правил и норм обслуживания электролизера.

### *Библиографический список*

1. Электрометаллургия алюминия: учеб. пособие/ И. С. Гринберг, Б.И. Зельберг, В. И. Чалых [и др.] . – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. – 403 с.
2. Справочник металлурга. Производство алюминия и сплавов на его основе. – 2-е изд. испр. и перераб/ Б. И. Зельберг , Л. В. Рагозин, А. Г. Баранцев [и др.] . – Спб.: Изд-во МАНЭБ. – 2013. – 676 с.

## **РОЛЬ “КОКСОПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ” В ФОРМИРОВАНИИ САМООБЖИГАЮЩИХСЯ АНОДОВ**

М.В.Крайденко<sup>1</sup>, О.В.Белоусова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>магистрант гр. МЦм -13-1ИрГТУ, e-mail: maxkrd06@mail.ru

<sup>2</sup> к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [zvfl@istu.edu](mailto:zvfl@istu.edu)

Основными процессами, протекающими в непрерывном самообжигающемся аноде, являются обжиг анодной массы и образование угольного монолита тела анода.

Загружаемая в анодный кожух масса, как правило, почти на три четверти состоит из наполнителя (коксового порошка) и на одну четверть из связующего материала (каменноугольного пека). Коксование пека и цементирование им наполнителя составляет основу технологического процесса спекания анода. В этой связи качество пека и термические условия его коксования играют в этом процессе очень важную роль.

В самообжигающемся аноде алюминиевого электролизера физико-химические превращения протекают в несколько стадий в трех главных зонах анода: верхней, средней и нижней. Рассмотрим процессы в верхней зоне более подробно.

На поверхности анода располагается слой размягчённой анодной массы высотой 35-40 см в центре и 60-80 см по периферии (в производственной практике этот слой называют «коксопековой композицией» или сокращенно КПК). Эта зона ограничена поверхностью анода и снизу изотермой 400-450°С. Под изотермой в данном случае понимается линия равных температур, проходящая по сечению анода. Верхний слой массы выполняет функции подготовки связующего к коксованию: отгонки (дистилляции) легкокипящих некоксуемых фракций пека, превращения низкомолекулярных углеводородов в высокомолекулярные и др. Одновременно через слой расплавленной анодной массы происходит фильтрация дистиллятов из нижних слоев и поглощение углерода из парогазовой смеси.

При малых уровнях расплавленной анодной массы и высокой температуре её поверхности значительная часть продуктов коксования прорывается через верх анода, унося с собой большое количество легкокипящих смол. Это приводит к потере части углерода, увеличивает расход анодной массы и загрязняет

воздушную среду в корпусах электролиза. В нижних слоях расплавленной анодной массы происходит процесс высокотемпературных превращений в пеке. Скорость этих превращений относительно невелика, особенно при низких температурах (300-320°); при повышении температуры до 380-400°С интенсивность процесса отгонки легких фракций и уплотнения пека значительно возрастает.

Условия термолиза и термических превращений связующего существенно зависят от высоты слоя анодной массы. Результаты исследований показывают, что наиболее значительное влияние уровня КПК наблюдается в пределах до 30 см.

Влияние уровня КПК на качество анода можно объяснить несколькими факторами. Во-первых, высокий уровень КПК обеспечивает необходимое гидростатическое давление столба расплавленной анодной массы, обеспечивающее выдавливание из зоны коксования пузырьков газа, затекание в поры и трещины связующего, т.е., в конечном итоге, «залечивание» дефектов структуры анода.

Во-вторых, чем больше слой жидкой фазы, тем сильнее сопротивление выходу летучих продуктов коксования через верх анода и меньше потери углерода. В-третьих, при увеличении уровня КПК пропорционально снижается температура её поверхности и соответственно возрастает вязкость. Например, при увеличении уровня КПК с 17 до 30 см и снижении температуры поверхности массы с 200 до 150°С вязкость верхнего слоя возрастает приблизительно в 10 раз, что увеличивает сопротивление прохождению газов коксования через жидкий слой.

Проведенные измерения на промышленных электролизерах показали, что при высоте слоя КПК более 30 см с поверхности анода удаляется сравнительно небольшая (не более 5%) доля от общего количества летучих веществ, выделяющихся при коксовании анодной массы. Этим объясняется некоторое снижение эффекта от увеличения уровня КПК от 30 до 45 см.

В том случае, если сопротивление столба расплавленной анодной массы превышает давление газов коксования в аноде, то последние не прорываются через этот слой, а уходят вниз и фильтруются через поры и трещины в теле анода. При этом отходящие углеводороды разлагаются под действием высоких температур с выделением пиролитического (сажистого) углерода, который откладывается в порах и микротрещинах, повышая плотность анода.

Наконец, большой уровень КПК и пониженная температура её поверхности предотвращают расслоение расплавленной анодной массы.

Расслоение расплавленной анодной массы - одно из наиболее вредных явлений, возникающих при обжиге коксопековой композиции.

За счёт разности плотностей - плотность кокса-наполнителя больше 2,0 г/см<sup>3</sup>, а плотность связующего составляет 1,3 г/см<sup>3</sup> - анодная масса легко расслаивается уже при 200°С. В результате расслоения нижние слои КПК обогащаются крупными зёрнами кокса и содержат значительно меньшее количество

связующего, чем верхние. При этом происходит слоистое спекание анода. Вначале спекается слой, обедненный связующим, и образует пористый, легко поддающийся окислению анод, затем спекается слой, обогащенный связующим и пылевой фракцией кокса, с образованием трещиноватого, отличающегося большой усадочной способностью анода. Поскольку линейная усадка этих слоев различна, можно ожидать их отслоение ближе к подошве анода.

Другим способом предотвращения явления расслоения является использование массы с пониженным содержанием связующего или так называемой «сухой» массы.

Существенное влияние на расслоение анодной массы оказывает её гранулометрический состав: недостаток пылевой фракции или недостаточная дисперсность пыли. Пылевая фракция повышает вязкость связующего материала и препятствует оседанию крупных зёрен. Аналогом анодной массы может служить цементный раствор: чем крупнее гравий, меньше песка и больше воды в растворе, тем больше возможность его расслоения и хуже качество бетона.

Весьма благоприятно применение пека с повышенной температурой размягчения, имеющего при равных условиях большую вязкость. Так, например, вязкость пека марки «Б» ( $T_{разм}=67-73^{\circ}\text{C}$ ) при  $155^{\circ}\text{C}$  равна 600-700 сП, а пека марки «В» ( $T_{разм}=85-90^{\circ}\text{C}$ ) равна при этой же температуре 2000-2500 сП.

При перегретой и расслоившейся анодной массе увеличивается вероятность протеклов пека во время подъёма анодного кожуха и при перестановке штырей. Наконец, образование областей отстоявшегося пека приводит к уменьшению тепловых потерь с поверхности анода и росту конуса спекания. Поскольку теплопроводность пека приблизительно в 10 раз меньше теплопроводности густой анодной массы, то образование даже сравнительно небольших областей отстоявшегося пека (2-3 см) вызывает существенный рост конуса спекания и соответствующее снижение уровня жидкой фазы.

С целью уменьшения расслоения, необходимо применять массу с оптимальным содержанием связующего вещества, обеспечивающим необходимую вязкую, в то же время, достаточно текучую консистенцию жидкой части анода.

В промышленных условиях, ввиду большой продолжительности пребывания анодной массы в жидком состоянии (не менее 15 суток) значительное расслоение массы при стандартном гранулометрическом составе, наблюдается при содержании связующего выше 29 % в случае применения в качестве наполнителя пекового кокса и 33 % - нефтяного.

На расслоение анодной массы оказывает существенное влияние и частота ее загрузки в анодный кожух, т.е. расслоение значительно возрастает при увеличении промежутка времени между загрузками.

Положительное влияние на уменьшение расслоения массы оказывает повышение (до определенного предела) температуры размягчения пека, что объясняется увеличением вязкости жидкой фазы анода, так как вязкость пека увеличивается с повышением температуры размягчения пека. Однако с повышением этой

температуры увеличивается также поверхностное натяжение пека и ухудшается смачиваемость зерен кокса.

Следовательно, температура размягчения пека не должна служить единственным критерием, по которому оценивается качество пека.

## **СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТА АЛЮМИНИЕВЫХ ВАНН И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Е.В.Адаховский<sup>1</sup>, О.В.Белоусова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>магистрант гр. МЦМ -13ИрГТУ, e-mail: [adam-zhenya@mail.ru](mailto:adam-zhenya@mail.ru)

<sup>2</sup>к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [zvf1@istu.edu](mailto:zvf1@istu.edu)

Алюминиевая промышленность является наиболее крупной отраслью цветной металлургии. Объем производства алюминия намного опережает выпуск всех остальных цветных металлов и уступает, только производству стали. Высокие темпы прироста производства алюминия обусловлены его уникальными физико-химическими свойствами, благодаря которым он нашел широкое применение в электротехнике, авиа- и автостроении, транспорте, производстве бытовой техники, строительстве, упаковке пищевых продуктов ипр.

Компании, производящие электролитический алюминий, не заинтересованы в публикации подробных сведений о технологических и экономических параметрах своих заводов, в силу объективных законов конкуренции в условиях рыночной экономики. Однако имеющиеся в литературе сведения позволяют сформулировать некоторые закономерности развития технологии электролитического получения алюминия [1].

Технология электролитического получения алюминия - это получение алюминия при помощи электролиза расплавленных солей. Электролиз — физико-химический процесс, состоящий в выделении на электродах составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на электродах, который возникает при прохождении электрического тока через раствор, либо расплав электролита. Т.е. данный процесс возможен при наличии расплава электролита. Заметим, что процесс протекает при высоких температурах, не многим выше температуры кристаллизации расплава.

К электролиту алюминиевых электролизеров предъявляют следующие требования:

В расплавленном состоянии электролит должен хорошо растворять глинозем. Температура плавления электролита при растворении глинозема не должна быть намного выше, чем температура плавления алюминия. Плотность электролита должна быть ниже, чем у алюминия. Данное требование обусловлено конструктивными особенностями применяемых для получения алюминия

электролизеров. Электролит должен быть достаточно жидкотекучим, что способствует легкому удалению анодных газов, быстрому выравниванию состава электролита по всему объему ванны, уменьшению потерь алюминия в результате запутывания королек металла в расплаве. Электролит должен быть достаточно электропроводным. Упругость насыщенного пара компонентов электролита должна быть по возможности более низкой. Электролит не должен быть гигроскопичным. Все материалы, поступающие на электролиз, должны иметь минимальное содержание примесей, более электроположительных, чем алюминий (Fe, Si, Cu и др.); поскольку эти примеси почти полностью переходят в металл и загрязняют его. Электролит не должен химически взаимодействовать с футеровкой электролизера.

В настоящее время в промышленных масштабах для электролитического производства алюминия в качестве электролита применяют солевой расплав, наиболее полно удовлетворяющий перечисленным выше требованиям - расплав криолита, содержащий растворенный глинозем. Неоднократные попытки заменить криолит другими расплавленными средами для электролиза в них  $Al_2O_3$  не привели к положительным результатам. Поэтому в современной алюминиевой промышленности расплавленный криолит является единственным растворителем глинозема.

Криолит  $Na_3AlF_6$  - комплексная соль, состоящая из фторидов натрия и алюминия ( $3NaF \cdot AlF_3$ ).

Также в электролите присутствуют следующие компоненты, влияющие на его свойства: фтористый алюминий ( $AlF_3$ ),  $NaF$ ,  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $NaCl$  и  $LiF$ .

В заводской практике введено понятие о криолитовом отношении (КО) электролита. КО - это молекулярное отношение  $NaF / AlF_3$ . Для чистого криолита КО = 3. Электролиты, содержащие избыток  $NaF$  и КО > 3, называются щелочными, а электролиты, имеющие избыток  $AlF_3$  и КО < 3 называются кислыми.

Нормальный электролит – кислый, но в некоторые периоды эксплуатации электролизеров, например, в режиме пуска ванны, он может быть и щелочным. Между тем, промышленные электролиты содержат небольшой (до 12 масс. %) избыток фтористого алюминия. На Российских алюминиевых заводах КО обычно поддерживают равным 2,6-2,8. Корректировку электролита производят путем загрузки в ванну фтористого алюминия.

Рыночная экономика в настоящее время диктует жесткие условия для существования производителей алюминия. В данный момент на рынке скопилось большое кол-во продукции (алюминия сырца). Соответственно падает цена на неё. Для того чтобы получать хоть какую-то прибыль, нужно искать пути снижения себестоимости. Т.е. нужно снизить затраты на производство продукции.

Для эффективности производства нам необходимо увеличить выход по току, т.е. повысить количество фактически получаемого металла за единицу времени. Так что же поможет нам это сделать?

Согласно закону Фарадея, единственный изменяемый параметр – это сила тока. Некоторые заводы пошли на этот шаг. Соответственно с увеличением си-

лы тока, повысится температура расплава (электролита), а это фактор, снижающий выход по току. Для её снижения, потребуется снижение криолитового отношения. На момент большинство заводов работают на  $KO=2,28-2,38$ . Увеличиваем добавки фтористого алюминия в электролит. Тут возникает проблема: фтористый алюминий - очень дорогое сырьё. Посмотрим, какое отношение рабочего персонала было к используемому сырью.

При выходе электролизёра на горячий ход, ещё не так давно, не применяя ни каких операций технологической обработки, просто вскрывалась корка электролита и электролизёру давали просто остыть. А так как фтористый алюминий - самый летучий компонент электролита, он просто так улетал в атмосферу, а вместе с ним и деньги, затраченные на его приобретение. Поэтому сейчас, в корпусах электролиза стараются без причины не «открывать» электролизёры (вскрывать корку электролита). Поэтому не только из экологических соображений, а и из экономических обеспечивается герметизация электролизёра, и за этим установлен строгий контроль. Так же большое количество просыпей фтористого допускалось при отдаче его в электролизёр. Он отдавался, как попало, на корку электролита, тем самым малая его часть попадала непосредственно в электролит. Теперь он отдаётся во время механизированной обработки электролизёра, после пробивки корки отдаётся фтористый, а сверху закрывают глинозёмом.

Фактором, снижающим выход по току, также является высокая температура электролита. Нормальной температурой электролита при наших параметрах и составе электролита является предел от 945 до 965°C. Сегодня для недопущения повышения температуры электролита и выхода на «горячий ход» электролизёра осуществляется ежесменный мониторинг температуры электролита, а это через каждые 8 часов, вместо того, что было ещё не так давно – 24 часа. При повышении температуры, принимаются меры -проводятся необходимые технологические операции.

Так же на выход по току влияет величина уровня электролита и концентрация глинозёма в электролите. При низком уровне электролита происходит нарушение межполюсного пространства, катод и анод соприкасаются между собой и ток начинает идти через примыкание (образуются «конусы», неровности на подошве анода), а не через электролит, замедляется процесс электролиза, повышается концентрация глинозёма в расплаве, глинозём не растворяется, а выпадает в осадок. При большом уровне электролита, снижается концентрация глинозёма, что снижает количество восстановившегося алюминия на катоде. Слабая концентрация глинозёма повышает частоту анодных эффектов, а отсюда перерасход электроэнергии. При наличии большого количества угольной пены на поверхности электролита снижается концентрация глинозёма в электролите, т.к. глинозём не может просочиться через пену. Поэтому при проведении механизированной обработки необходимо контролировать уровень электролита в электролизёре, при необходимости снизить подачу глинозёма в электролизёр,

повысить уровень электролита (при помощи регенерационного криолита) или, наоборот, отлить лишний электролит, либо снять угольную пену.

Важно заметить, что на электролизёрах ОА (с обожжёнными анодами) предусмотрены бункера АПФ (автоматической подачи фторсолей) и АПГ (автоматической подачи глинозёма), что способствует экономии сырья. Также отсутствие угольной пены облегчает обслуживание электролизёров. Но высокая цена производства анодных блоков и капитальных ремонтов электролизёров этого типа делает себестоимость алюминия выше, чем алюминия, выпущенного электролизёрами СА (с самообжигающимися анодами).

Очевидно, что своевременное выполнение заданных операций и бережное отношение к оборудованию и сырью не приводит к технологическим нарушениям, перерасходу сырья и электроэнергии. Тем самым становится возможным повышение выхода по току на эксплуатируемых электролизёрах, снижение себестоимости продукции, повышение её конкурентоспособности на мировом рынке.

#### *Библиографический список*

1. Гринберг И.С., Громов Б.С., Рагозин Л.В., Школьников М.Р., Громов С.Б., Веселков В.В., Зельберг Б.И., Черных А.Е. Справочник металлурга. Производство алюминия и сплавов на его основе. – С.-Пб.: Изд-во МАНЭБ.- 2005.- 691 с.

УДК 665.666.4

### **ВНЕДРЕНИЕ УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА АНГАРСКОМ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ В РАМКАХ ПРОГРАММЫ МОДЕРНИЗАЦИИ НПЗ «РОСНЕФТЬ»**

А. С. Худова<sup>1</sup>, Е.В. Янчуковская<sup>2</sup>

<sup>1</sup> магистрант гр. ОХПм-12-1 ИрГТУ, e-mail: [khudovaanasnasija@mail.ru](mailto:khudovaanasnasija@mail.ru)

<sup>2</sup> к.т.н., доцент кафедры химической технологии ИрГТУ, e-mail: [lenyan@istu.edu](mailto:lenyan@istu.edu)

В 2008 г. в России утвержден специальный технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», в котором устанавливаются сроки производства автомобильных бензинов экологических классов Евро-2, 3, 4, 5.

Для автомобильных бензинов нормируются требования по показателям, влияющим на экологию: содержание свинца, серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов, детонационную стойкость.

В тех случаях, когда на установках каталитического крекинга перерабатывают негидроочищенное сырье, высокое содержание соединений серы в получаемых бензиновых фракциях (0,25-0,35 мас.% и более) затрудняет их использование для приготовления товарных бензинов.

Поэтому процесс гидроочистки бензина каталитического крекинга приобретает все большее

значение в схеме получения автобензинов, и роль этого процесса будет неуклонно возрастать с углублением переработки нефти. Особенно актуален этот процесс в связи с тем, что бензин каталитического крекинга является одним из основных многотоннажных компонентов автобензинов и определяет потребительские свойства последних на большинстве нефтеперерабатывающих заводов, в том числе на Ангарском НПЗ.

Бензины каталитического крекинга характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов (20-30% и более) и олефинов (16-40%). Олефиновые углеводороды в большинстве случаев не влияют на окислительную стабильность крекинг-бензинов. При получении из них автомобильных бензинов эти углеводороды, обладающие относительно высокими антидетонационными свойствами, желательно сохранять в продукте. То же относится и к ароматическим углеводородам.

Гидроочистка бензина каталитического крекинга по технологии, разработанной компанией Catalytic Distillation Technologies, позволяет проводить процесс со снижением содержания общей серы с минимальной потерей олефинов за счет гидрирования и получать товарный гидроочищенный бензин, содержащий не более 30 ppm масс. серы.

Строительство новой установки гидроочистки бензина каталитического крекинга на ОАО «АНХК» будет реализовано в рамках программы модернизации НПЗ «Роснефть»[1].

Проектируемая установка гидроочистки предназначена для производства бензина стандартов Евро-4 и Евро-5, соответствующего самым высоким эксплуатационным и экологическим требованиям.

Мощность установки составляет 500 тыс. тонн в год по сырью. Строительство нового производственного объекта начнется в 2014 году и введение в эксплуатацию - в 2015 году. Планируется, что с 2015 года все высокооктановые бензины производства Ангарского НПЗ будут соответствовать 4 экологическому классу Технического регламента по качеству моторных топлив[2].

В состав комплекса установки гидроочистки бензина каталитического крекинга входят четыре технологические секции:

- секция 100. Каталитическая дистилляция;
- секция 200. Гидроочистка бензина;
- секция 300. Доочистка и стабилизация бензина;
- секция 400. Регенерация амина;

Вспомогательные узлы: приготовление 2% раствора соды, дренажные и аварийные емкости, охлаждение и сепарация факельных газов, узел подготовки топлива, маслохозяйство, узел ввода ДМДС, узел приема и подачи химочищенной воды (ХОВ), промежуточный парк.

В качестве сырья на установке используются:

- бензин каталитического крекинга с установки ГК-3;
- водород технический с установки «Медаль», с химического завода (ХЗ) ОАО «АНХК» и с проектируемой установки производства водорода.

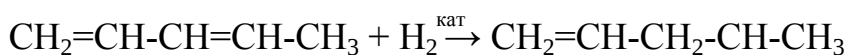
В технологическую установку гидроочистки бензина каталитического крекинга входят: колонны каталитической дистилляции, ректификационные колонны с флегмовыми емкостями, насосы, рибойлеры, печь, компрессоры рециклового газа, аминовый абсорбер, оборудование узла амина и оборудование, связанное с рекуперацией тепла технологических потоков.

В процессе каталитической дистилляции в колонне происходит разделение бензина на тяжёлый и лёгкий, удаление лёгких меркаптанов, изомеризация легких  $\lambda$ -олефинов в  $\beta$ -олефины и максимальное извлечение олефинов в верхний продукт колонны, при температуре  $T = 196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , давлении  $P = 0,643\text{ МПа}$ .

В колонне гидроочистки происходит превращение сернистых соединений в сероводород в присутствии водорода при минимальной потере олефинов за счёт гидрирования, при температуре  $336\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении  $1,822\text{ МПа}$  [3].

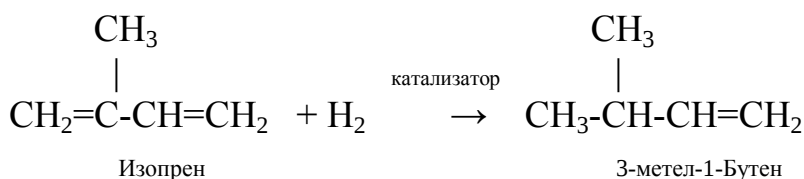
В колонне гидрирования происходят три типа реакций: селективное гидрирование, гидроизомеризация и тио-этерификация на никелевом и палладиевом катализаторах, закладываемых в структурированную насадку CDMmodules.

#### Селективное гидрирование:



1,3 – пентадиен

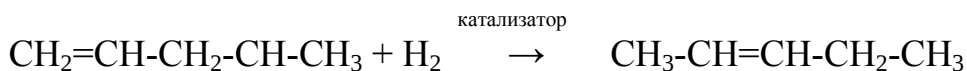
1-пентен



Изопрен

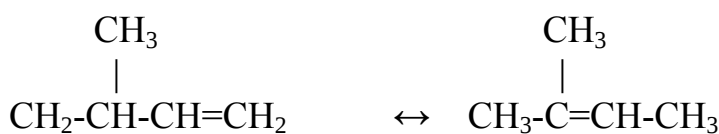
3-метел-1-Бутен

#### Гидроизомеризация:



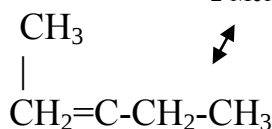
1-пентен

цис- и транс-2-пентены



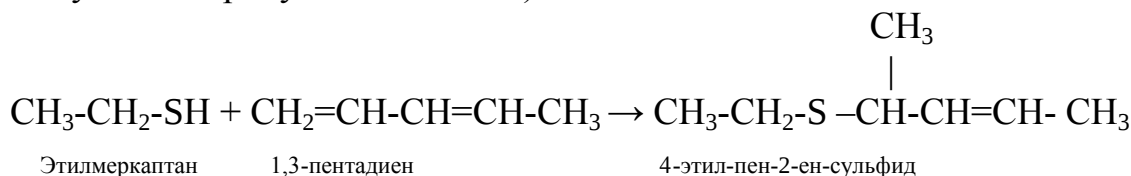
3-метил-1-бутен

2-Метел-2-Бутен



3-метил-1-бутен

Тио-этерификация (меркаптаны реагируют с олефинами с образованием термически стабильных тяжелых непредельных сульфидов, которые отбираются кубовым продуктом колонны):



Этилмеркаптан

1,3-пентадиен

4-этил-пен-2-ен-сульфид

В ректоре доочистки происходит окончательное снижение содержания серы в бензине до требуемого уровня в продукте, при этом используется кобальт-молибденовый катализатор Criterion DC-130 [4].

Качественные характеристики и направление использования основного продукта установки гидроочистки бензина каталитического крекинга – гидроочищенной бензиновой фракции - приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристика гидроочищенной бензиновой фракции

| Наименование<br>продукта                  | Показатели качества                                                                                                                                       |                   |           | Направление<br>использования                                                                                     | Условия<br>транспортировки            |  |  |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--|--|
|                                           | Наименование                                                                                                                                              | Ед.<br>изм        | Значение  |                                                                                                                  |                                       |  |  |
| 1 Основная продукция                      |                                                                                                                                                           |                   |           |                                                                                                                  |                                       |  |  |
| Гидроочищен-<br>ная бензиновая<br>фракция | Фракционный состав, °C:<br>- <b>ТНК</b><br>- <b>перегоняется при 70</b><br>- <b>перегоняется при 100</b><br>- <b>перегоняется при 150</b><br>- <b>ТКК</b> |                   |           | ОАО «АНХК»<br>Станция смеше-<br>ния бензинов,<br>объект 1179, цех 1<br>товарно-сырьевое<br>производство<br>(ТСП) | По межцехово-<br>му трубопрово-<br>ду |  |  |
|                                           |                                                                                                                                                           | °C                | 36,5      |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           |                                                                                                                                                           | %об.              | 29,8      |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           |                                                                                                                                                           | %об.              | 54,5      |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           |                                                                                                                                                           | %об.              | 79,7      |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           |                                                                                                                                                           | °C                | 196,8     |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           | 2 Плотность при 15 °C,                                                                                                                                    | кг/м <sup>3</sup> | 744       |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           | 3 Давление паров RVP,                                                                                                                                     | кПа               | 58        |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           | 4 Октановое число                                                                                                                                         | RON/<br>MON       | 91,9/82,0 |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           | 5 Содержание серы                                                                                                                                         | ppm масс          | 30,00     |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           | 6 Изоамилены                                                                                                                                              | % масс            | 2,98      |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           | 7 Бензол                                                                                                                                                  | % об.             | 0,88      |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           | 8 Ароматические угл-ды                                                                                                                                    | % об.             | 3,37      |                                                                                                                  |                                       |  |  |
|                                           | 9 Олефины                                                                                                                                                 | % об.             | 20,83     |                                                                                                                  |                                       |  |  |

Введение в эксплуатацию проектируемой нами установки приведет к тому, что все высокооктановые бензины производства Ангарского НПЗ будут соответствовать 4 и 5 экологическому классу Технического регламента по качеству моторных топлив.

#### Библиографический список

1. Программа модернизации НПЗ [Электронный ресурс] rosneft.ru: [сайт]. [2013]. URL: [http://www.rosneft.ru/Downstream/refining/Modernization\\_Program](http://www.rosneft.ru/Downstream/refining/Modernization_Program) (дата обращения 06.05.2013).
2. Технический регламент "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту". – Утвержден Постановлением Правительства РФ от 27.02.2008 № 118. – М.: 2008. – 10 с.
3. Раздел 5 проектной документации объекта «Комплекс установки гидроочистки бензина каталитического крекинга» Сведения об инженерном оборудовании, о сетях инженерно-технического обеспечения, перечень инженерно-технических мероприятий. Технологические решения № КУГБKK-1959-000-ИОС7.1/ ОАО «Ангарскнефтехимпроект». – Ангарск: 2012 г. – 115 с.

4. Спецификация базового проекта по процессу CDHydro®/CDHDS<sup>+SM</sup> гидроочистки бензина каткрекинга для ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», редакция 1. Проект № 177610 / CatalyticDistillationTechnologies, CDTECH – Ангарск: Ангарская нефтехимическая компания, 2011 г. – 300с.

## **РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРОЦЕССА ВЫПЛАВКИ КРЕМНИЯ В РУДНОТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ**

С.Н. Федоров<sup>1</sup>, Н.В. Немчинова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> студент гр. МЦ-10-1 ИрГТУ, e-mail: fedorov.sn29@gmail.com

<sup>2</sup> д.т.н., заведующая кафедрой металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: ninavn@istu.edu

Для осуществления любых технологических процессов в первую очередь рассчитывают материальный баланс. Что касается процесса руднотермической плавки кремния, то материальный баланс в данном случае является одним из главных показателей точного определения количества расходуемых материалов с получением качественного конечного продукта при оптимальной работе РТП [1].

Материальный баланс имеет большое практическое значение, поскольку в нем отражается степень оптимального проведения технологического процесса. Чем он точнее составлен, тем, следовательно, детальнее изучена технология, тем меньше в балансе разного рода потерь, тем правильнее проводится процесс. Как правило, материальный баланс составляют в расчете на единицу массы 100 %-ного готового продукта. Различают теоретический и практический материальные балансы.

Теоретический материальный баланс рассчитывают на основе стехиометрических уравнений реакции и известных молекулярных масс реагирующих компонентов. Практический материальный баланс составляют с учетом состава сырья и выхода целевого продукта; при этом учитывают необходимые избытки некоторых компонентов, а также допустимые потери сырья, промежуточных и конечных продуктов, которые неизбежны при периодическом способе организации любого технологического процесса.

Для ускорения различных расчетов загрузки шихтовых компонентов, расчета выхода конечной продукции, расхода реагентов и т.п. разрабатываются различные автоматизированные программы [2,3]. В настоящее время одной из проблем при ведении карботермического процесса является расчет материального баланса с оптимальной загрузкой шихтовых компонентов, который обычно проводят практически вручную на основе производственных данных. Тем самым подбор определенного режима проведения процесса становится очень трудоемкой операцией.

Исходя из этого, нами был предложен алгоритм программы для расчета материального баланса выплавки кремния в РТП в редакторе Microsoft Excel. Данная программа позволяет определить:

- состав комплексного восстановителя;
- количество углерода, необходимого для восстановления оксидов;
- химический состав готового продукта (технического кремния);
- количество образующегося шлака;
- необходимое количество воздуха для осуществления различных физико-химических взаимодействий в температурных зонах РТП;
- количество газов, образовавшихся в печи в ходе процесса;
- количество летучих веществ и влаги.

Исходными данными являются:

- химический состав исходных сырьевых материалов (кварца, восстановителя);
- данные технического анализа восстановителей;
- данные по распределению примесных элементов между фазами (газ, расплав, шлак)
- расход угольных электродов РТП (рис. 1).

**Состав комплексного восстановителя:**

| № | Кварцит, % | Колумбийский уголь, % | Нефтяной кокс, % | Каменный уголь (Каз-н), % | Древесная щепа, % |
|---|------------|-----------------------|------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | 100        | 25,5                  | 7,6              | 14,4                      | 52,5              |

**Таблица 1 - Химический состав исходных сырьевых материалов и данные технического анализа восстановителей.**

| Материалы                          | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Na <sub>2</sub> O | MgO   | MnO   | NiO   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | C     | W    | A    | V    |
|------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|--------------------------------|-------------------------------|-------|------|------|------|
| <b>Сырьевые материалы</b>          |                  |                                |                                |       |                  |                               |                   |       |       |       |                                |                               |       |      |      |      |
| Кварцит                            | 99,2             | 0,06                           | 0,12                           | 0,006 | 0,004            | 0,0065                        | 0,1               | 0,02  | —     | —     | —                              | —                             | —     | —    | —    | —    |
| Нефтекокс                          | —                | —                              | —                              | —     | —                | —                             | —                 | —     | —     | —     | —                              | —                             | 86,36 | 5,7  | 0,15 | 7,8  |
| Каменный уголь                     | —                | —                              | —                              | —     | —                | —                             | —                 | —     | —     | —     | —                              | —                             | 47    | 5,8  | 4,6  | 42,6 |
| Древесная щепа                     | —                | —                              | —                              | —     | —                | —                             | —                 | —     | —     | —     | —                              | —                             | 7,52  | 32,3 | 0,5  | 80,7 |
| <b>Вспомогательные материалы</b>   |                  |                                |                                |       |                  |                               |                   |       |       |       |                                |                               |       |      |      |      |
| Электроды                          | —                | —                              | —                              | —     | —                | —                             | —                 | —     | —     | —     | —                              | —                             | 97    | 0,5  | 1,7  | 0,8  |
| <b>Состав золы восстановителей</b> |                  |                                |                                |       |                  |                               |                   |       |       |       |                                |                               |       |      |      |      |
| Нефтекокса                         | 22,2             | 15,4                           | 5,32                           | 3,76  | 0,168            | 0,373                         | 6,66              | 1,2   | 0,127 | 13,4  | 0,022                          | 17                            | —     | —    | —    | —    |
| Каз. кам. угля                     | 31,8             | 3,55                           | 22,80                          | 3,38  | 0,765            | 0,452                         | 4,06              | 6,16  | 0,086 | 0,016 | 0,068                          | 0,068                         | —     | —    | —    | —    |
| Кол. кам. угля                     | 42               | 12,9                           | 27,5                           | 3,38  | 0,715            | 0,498                         | 3,13              | 3,17  | 0,057 | 0,022 | 0,034                          | 0,154                         | —     | —    | —    | —    |
| Древесной щепы                     | 4,49             | 1,9                            | 0,712                          | 45,1  | 0,08             | 4,8                           | 0,227             | 20,5  | 3,65  | 0,015 | —                              | —                             | —     | —    | —    | —    |
| Электродов                         | 43,1             | 11                             | 31,2                           | 3,04  | 0,995            | 0,441                         | 0,473             | 0,669 | 0,108 | 0,176 | 1,38                           | 0,384                         | —     | —    | —    | —    |

Рис. 1. Программа для расчета материального баланса выплавки кремния в РТП (исходные данные)

Расчет начинается с определения количества углерода, необходимого для восстановления кремнезема; далее рассчитывается состав шихты на 100 кг

кварцита и перераспределение в нем углерода. По заданному распределению восстановленных примесей определяется количество кислорода, выделившегося при восстановлении оксидов составных частей загружаемой шихты. На основе уже полученных данных производится расчет химического состава выплавляемого кремния и распределение восстановленных элементов между продуктами плавки. Одной из важнейших задач программы является нахождение количества и состава получаемого шлака, т.к. этот показатель отображает степень извлечения основного металла. Также рассчитывается количество воздуха, необходимого для процесса восстановления кремния (и основных элементов), и количество газов, образовавшихся в печи.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                     |        |        |             |        |        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-------------|--------|--------|
| Книга1рабоч [Режим совместимости]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| <div> <div> <div>Файл</div> <div>Главная</div> <div>Вставка</div> <div>Разметка страницы</div> <div>Формулы</div> <div>Данные</div> <div>Рецензирование</div> <div>Вид</div> <div>Надстройки</div> </div> <div> <div>Вырезать</div> <div>Вставить</div> <div>Буфер обмена</div> <div>Копировать</div> <div>Формат по образцу</div> </div> <div> <div>Times New Roman</div> <div>11</div> <div>Ж</div> <div>К</div> <div>Ч</div> <div>Шрифт</div> </div> <div> <div>Выравнивание</div> <div>Общий</div> <div>Число</div> </div> </div> |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| J422                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| 401                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | зола нефтекоса                                                                      | 0,003  | кг СО  |             |        |        |
| 402                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | зола казахстанского каменного угля                                                  | 0,302  | кг СО  |             |        |        |
| 403                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | зола колумбийского каменного угля                                                   | 0,584  | кг СО  |             |        |        |
| 404                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | зола электродов                                                                     | 0,051  | кг СО  |             |        |        |
| 405                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |        | кг СО  |             |        |        |
| 406                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Всего:                                                                              | 84,421 | кг СО  |             |        |        |
| 407                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| 408                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| 409                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| 410                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Расчет количества летучих и влаги на 100 кг кварцита:                               |        |        | 333,46      |        |        |
| 411                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| 412                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| 413                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| 414                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| 415                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Таблица 11 – Материальный баланс руднотермической плавки кремния на 100 кг кварцита |        |        |             |        |        |
| 416                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     |        |        |             |        |        |
| 417                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                     | Приход |        | Расход      |        |        |
| 418                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Исходные материалы                                                                  | кг     | %      | Продукты    | кг     | %      |
| 419                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Кварцит                                                                             | 100,00 | 25,80  | Черновой Si | 38,34  | 9,89   |
| 420                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Нефтекокс                                                                           | 3,49   | 0,90   | Шлак        | 0,71   | 0,18   |
| 421                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Каз. кам. уголь                                                                     | 12,16  | 3,14   | Газы        | 333,46 | 86,02  |
| 422                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Кол. кам. уголь                                                                     | 21,53  | 5,55   | Пыль        | 15,12  | 3,90   |
| 423                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Древесная щепа                                                                      | 277,02 | 71,46  |             |        |        |
| 424                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Электроды                                                                           | 4,50   | 1,16   |             |        |        |
| 425                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Воздух                                                                              | 32,96  | 8,50   |             |        |        |
| 426                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Итого:                                                                              | 451,66 | 116,52 |             |        |        |
| 427                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Невязка:                                                                            | -64,02 | -16,52 |             |        |        |
| 428                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Всего:                                                                              | 387,64 | 100,00 | Всего:      | 387,64 | 100,00 |

Рис. 2. Программа для расчета материального баланса выплавки кремния в РТП (итоговая таблица материального баланса)

В результате расчета выводится итоговое окно материального баланса (рис. 2), представленное в виде таблиц прихода и расхода материалов. В при-

ходной части баланса приводятся данные по массе загружаемых шихтовых материалов и воздуха, вводимых в технологический процесс, а в расходной части – получаемых целевого продукта (кремния), других продуктов плавки и, если имеется, потерь. Таким образом, использование указанной программы позволит оптимизировать процесс расчета материального баланса процесса получения кремния в РТП [4].

В дальнейшем при составлении программы (на языке программирования C++) мы планируем создать справочную базу о сырьевых материалах, используемых при выплавке металлургического кремния, и их свойствах.

#### *Библиографический список*

1. Немчинова Н.В., Клёц В.Э. Кремний: свойства, получение, применение: учеб. пособие. – Иркутск, 2008. – 272 с.
2. Свидетельство № 2011614945, Российская Федерация, Программа подготовки данных для ввода в физико-химические модели технологических процессов (версия 1) / Н.В. Немчинова, С.С. Бельский, А.К. Тимофеев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ИрГТУ. – № 2011613098, заявл. 29.04.2011; опубл. 23.06.2011.
3. Свидетельство №2012618462, Российская Федерация, Программа расчета материального баланса окислительного рафинирования кремния (RefOxSi) / Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ИрГТУ. – 2012616166, заявл. 18.07.2012; опубл. 18.09.2012.
4. Катков О.М. Выплавка технического кремния: учеб. пособие. – Иркутск, 1997. – 214 с.

## **ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЗОЛОТА**

Н.В.Воронцова<sup>1</sup>, О.В.Белоусова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>магистрант гр. МЦм -13-1 ИрГТУ, e-mail: c13@istu.edu

<sup>2</sup>к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: zvf1@istu.edu

Несмотря на высокую стоимость, золочение широко применяют для создания покрытий на разнообразных изделиях, а по своим декоративным свойствам золоченые изделия не имеют себе равных. Золото отличается высокой химической стойкостью; в отличие от серебра оно не тускнеет под действием сероводорода и других сернистых соединений, а также не растворяется минеральных кислотах, за исключением царской водки. Поэтому золочение применяется для покрытия аналитических разновесок, калориметрических бомб и

других изделий, находящихся под воздействием агрессивных сред и высоких температур. Золочение преимущественно применяется в ювелирном и часовом производстве. Ценное качество золотых покрытий — возможность сообщить им различные оттенки путем введения в электролит малых количеств солей металлов, ионы которых разряжаются совместно с ионами золота. Золото легко осаждается на меди, никеле, серебре и при соответствующей подготовке поверхности на молибдене, вольфраме, алюминии, титане, германии, а также на неметаллических поверхностях после их графитизации [1].

Золото образует с германием и кремнием легкоплавкую эвтектику (температура плавления  $370^{\circ}\text{C}$ ), что обуславливает широкое применение процесса золочения в производстве полупроводниковых приборов.

В последние 10—15 лет золочение во всех возрастающих масштабах применяют в новых отраслях техники, главным образом в электронной промышленности, в производстве электронно-вычислительных устройств и многочисленных деталей к ним. При этом, конечно, имеют в виду не столько декоративную отделку, а более ценные свойства золотых покрытий:

1. Сопротивление тускнению и коррозионному воздействию различных химических агентов.
2. Низкое значение и постоянство электросопротивления.
3. Сопротивление окислению при высоких температурах.
4. Хорошую паяемость после длительного хранения.

Между тем именно для утилитарных и декоративных целей широко распространился процесс соосаждения золота с небольшим количеством (1—2%) других металлов с целью улучшения некоторых свойств покрытия, например, повышения износостойкости, микрорассеивающей способности.

Сплавы на основе золота по своему разнообразию занимают первое место среди различных электроосаждаемых сплавов. Как правило, легирующий компонент входит в состав золотого покрытия в незначительных количествах, от десятых долей до 1—2%, но в тех случаях, когда легирующий компонент входит в значительных количествах, покрытие существенно меняет свойства золота. Для этой цели в электролит вводят цианистые соли меди, никеля, серебра, кадмия, цинка и др.

В нашей стране изделия широкого потребления покрывают золотом красного оттенка, в то время как в США, Канаде, Голландии и других странах предпочитают покрытия лимонно-желтого или латунного цвета. Часто легируют золото компонентами, которые сообщают покрытию повышенную твердость и износостойкость. Например, если при золочении в электролит вводят небольшое количество сурьмяной соли, то она сообщит покрываемым поверхностям необходимые физические свойства — повысит поверхностную твердость и позволит получать блестящие или полублестящие покрытия [2].

Сплав золото — медь в нашей стране используют для покрытия деталей ручных часов. Как известно, из цианистых электролитов медь выделяется с большей поляризацией, чем золото, причем решающую роль играет концентра-

ция свободного цианида: чем больше концентрация свободного цианида в электролите, тем меньше процентное содержание меди в осаждаемом сплаве. Так как концентрация свободного цианида вдоль катодной поверхности не сохраняется постоянной, то и состав электроосаждаемого сплава по поверхности неравномерен. Из близких к нейтральным электролитам можно получить покрытие медь—золото толщиной 20 мкм. Ниже приводится состав электролита (г/л) и режим, применяемые для золочения часовых корпусов:

|                                                         |                   |
|---------------------------------------------------------|-------------------|
| Золото металлическое (в виде дицианоаурата калия) ..... | 3—4               |
| Медь металлическая (в виде цианистого комплекса) .....  | 6—9               |
| Калий цианистый, свободный .....                        | 0,5—1             |
| Сернокислый натрий .....                                | 10                |
| pH .....                                                | 6,8—7,2           |
| Температура, °C .....                                   | 70                |
| Скорость вращения подвески, об/мин .....                | 12—20             |
| Аноды .....                                             | Нержавеющая сталь |

Для получения покрытия золото — медь с содержанием 80—85% золота рекомендуется поддерживать плотность тока 0,075—0,25 А/дм<sup>2</sup>. По сравнению со сплавом золото — медь, полученным металлургическим способом, электроосажденный сплав такого же среднего состава химически менее стоек, так как наряду с твердым раствором медь — золото в отдельных местах катодной поверхности (бедных цианидом) выделяется легко окисляющая медь.

Золото и серебро в отдельности и совместно выделяются на катоде из цианистых комплексных электролитов. Хотя стандартный потенциал золота положительнее потенциала серебра, катодная поляризация серебра значительно меньше катодной поляризации золота, в результате чего серебро выделяется на катоде предпочтительно перед золотом. Так, например, при содержании в электролите 0,07 г-экв/л серебра и 0,04 г-экв/л золота, а цианистого калия (свободного) в обоих случаях 0,5 г-экв/л при плотности тока 0,2 А/дм<sup>2</sup> потенциал выделения серебра примерно на 400 мВ менее отрицателен, чем потенциал выделения золота. На этом основании можно регулировать состав покрытия относительной концентрацией солей осаждающихся металлов (серебра и золота) в электролите и режимов электролиза. С повышением плотности тока увеличивается процентное содержание золота в покрытии, а содержание серебра и выход сплава по току соответственно уменьшаются. С повышением температуры и интенсивности перемешивания электролита содержание серебра в сплаве увеличивается. Качественное покрытие с примерным содержанием 10% серебра и 90% золота можно получить из электролита состава (г-экв/л):

|                                                                   |             |
|-------------------------------------------------------------------|-------------|
| Золото в виде дицианоаурата .....                                 | 0,04        |
| Серебро в виде цианистого комплекса .....                         | 0,003—0,006 |
| Цианистый калий, свободный при следующем режиме электролиза ..... | 0,4—0,5     |
| Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> .....                           | 0,8—1       |
| Температура, °C .....                                             | 25—30       |

Число движений катодной штанги в минуту.....200

Покрытие состава 10% Ag и 90% Au имеет микротвердость 174 кгс/мм<sup>2</sup>, что превышает твердость золота и серебра в отдельности примерно в 2 раза. Химическая стойкость такого покрытия не отличается от химической стойкости чистого золота.

Осажденное на медь покрытие хорошо сцеплено при толщине до 50 мкм; по железу, по стали, ряде других металлов и сплавов покрытие золото — серебро не сцепляется прочно даже при толщине 5 — 10 мкм; нанесение тонкого подслоя меди (1 мкм) обеспечивает прочное сцепление в слоях значительной толщины.

Осажденный при повышенной температуре сплав примерного состава 10% серебра и 90% золота имеет зеленый оттенок, зеркальный блеск, но неудовлетворительное сцепление с основой; блестящие, хорошо сцепленные покрытия такого состава получаются при комнатной или слегка повышенной температуре (25—30°C) [3,4].

Выше перечисленные электроосажденные сплавы сохраняют цвет золота, меняется лишь оттенок. Главный эффект, который достигается при введении в электролит золочения никелевой соли (в виде цианистого комплекса) заключается в повышении твердости и износоустойчивости покрытия в результате соосаждения с золотом 1—2% никеля, но цвет покрытий при этом сохраняется желтым. Для сообщения золотым покрытиям белого цвета содержание никеля в сплаве должно быть значительно большим, порядка 8—10%. Это достигается регулированием температурного и электрического режимов. Так, при комнатной температуре и напряжении поляризующего тока 10В, кристаллизуются осадки белого цвета, содержащие 15% Ni, в то время как при температуре 70°C осадки такого состава получаются при напряжении 4—5 В.

При содержании в осадках Au—Ni 17% никеля твердость покрытий равна 250 кгс/мм<sup>2</sup>. Процесс электроосаждения подобного сплава сопровождается обильным выделением водорода, выход металла по току снижается до 1%. По-видимому, введение в цианистый электролит золочения тетрацианида никеля способствует поляризации молекул воды центральным атомом комплекса и ослаблению связей кислорода и водорода. В щелочных цианистых электролитах катодные потенциалы золота и никеля существенно различаются. С уменьшением содержания свободного цианида в электролите значения рН можно довести до 5,5—7 и существенно уменьшить разницу потенциалов соосаждающихся металлов. В этом интервале значений рН выделение водорода на катоде происходит не из молекул воды, а в результате разряда ионов гидроксония. Катодная поляризация при этом уменьшается, выход по току повышается по сравнению с щелочными электролитами и на катоде осаждаются богатые никелем сплавы.

Для доведения рН электролита до заданных значений, а также для буферирования электролита в него вводят 20—30 г/л кислого фосфата калия. Содержание никеля в покрытии, а следовательно, и его цвет зависят от соотноше-

ния концентрации золота и никеля, применяемой плотности тока и температуры. Так, при отношении золота к никелю в электролите, равном 6:1, температуре 23° С и напряжении поляризующего тока, равном 4 В, содержание никеля в покрытии равно 2%, а при напряжении 8 В содержание никеля в покрытии несколько больше 5%. При таком же отношении золота к никелю в электролите и электрическом режиме, но при температуре 60° С содержание никеля в покрытии повышается для напряжения 4 В до 5%, а для 8 В до 10%.

При значительном изменении отношения золота к никелю в растворе (1,5:3) при температуре 60°С содержание никеля в покрытии при напряжении поляризующего тока 4 В равно 10%, а при напряжении 8 В превышает 20%. Твердость золото-никелевых покрытий значительно выше чистых золотых и возрастает по мере увеличения содержания никеля в покрытии до 80%; при дальнейшем увеличении содержания никеля покрытия становятся рыхлыми. При 20% Ni твердость покрытий равна 250 кгс/мм<sup>2</sup>, а износостойкость по отношению к износостойкости чистого золота составляет 182% [3,4].

Именно такие покрытия на основе золота белого цвета за рубежом часто называют «белым золотом» и применяют для различного рода ювелирных изделий. Помимо этого, благодаря высокой твердости, износостойкости и коррозионной стойкости такие покрытия могут быть использованы для различных технических целей.

#### *Библиографический список*

1. Зубрилина С.Н. Справочник по ювелирному делу.- Ростов н/Д: Феникс, 2006.- 347 с.
2. Хохрин Е.В. Дизайн: Учебн. пособие для вузов.- Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009.- 129 с.
3. Художественное материаловедение: по видам материалов/ под ред. Михайлова Б.М.- М.:МГАПИ, 2005.- 182 с.
4. Баранов А.Н., Михайлов Б.Н. Защита металлов от коррозии: Учебн. пособие. - Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2004.- 157с.

### **СХЕМА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ СВЧ-ТЕРМОЛИЗОМ**

Н.И. Днепровская<sup>1</sup>, Е.В. Янчуковская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>аспирант кафедры химической технологии ИрГТУ, e-mail: natalildyvip@mail.ru

<sup>2</sup>к.т.н., доцент кафедры химической технологии ИрГТУ, e-mail: lenyan@istu.edu

Применение СВЧ-энергии приобретает значительную актуальность в химических процессах благодаря повышению эффективности теплопередачи, особенно в таких энергоемких технологиях, как пиролитическая переработка отходов производства и потребления [1].

В ООО «Инженерные Технические Системы» (г. Москва) при участии кафедры химической технологии Иркутского государственного технического университета и Российского химико-технологического университета им. Д.И.

Менделеева были проведены научные изыскания, целью которых является создание инновационной технологии эффективной переработки твердых бытовых отходов (ТБО) в конечные целевые полезные продукты.

Разработана технологическая схема утилизации несортированных твердых бытовых отходов на основе процесса карбонизации в СВЧ-электромагнитном поле, осуществлена опытно-конструкторская работа по созданию пилотного реактора и проводится его промышленная апробация в технологиях мусоропереработки (г. Тамбов).

Технология предназначена для переработки любых углеводородных веществ посредством их измельчения, сортировки и пиролиза органических фракций ТБО в два основных вида конечных продуктов - компоненты мазутной фракции (темное печное топливо) и углеродное вещество (аналог технического углерода, пирокарбон) [2].

Так же технология позволяет утилизировать все виды и компоненты отходов, разрешенных законодательством РФ к захоронению на санкционированных полигонах (в том числе отходы IV-V класса опасности), мусоросортировочных станциях, мусоросжигательных заводах и т.д.

В результате переработки ТБО получают побочные продукты - сульфат аммония технического, являющийся продуктом реакций газоочистки, балластные компоненты отходов (отсев, камни, стекло, силикатные материалы), выделяемые на стадии сепарации и имеющие определенную товарную ценность в зависимости от способа применения.

Побочными продуктами, вырабатываемыми в технологическом процессе и расходующимися на технологические нужды, являются топливный газ (смесь ацетилена, этилена, пропана, аммиака, оксидов углерода и азота) и водяной пар (температура 140-160°C, давление 6 атм).

Производительность опытно-полупромышленной установки по перерабатываемым ТБО составляет 50-100 кг в сутки (в расчете на влажность ТБО 40%). Режим ее работы – периодический. Выход углеродного вещества составляет не менее 30% от массы отходов, выход печного топлива - не менее 8% от массы отходов.

Выход побочного продукта - сульфата аммония технически чистого обезвоженного - 1 кг/сутки, зависит от количества и состава дымовых газов и может быть изменен в соответствии с условиями работы установки.

Качество готовой продукции - углеродного вещества, печного топлива, сульфата аммония технического обезвоженного - соответствует требованиям ГОСТ и ТУ [3].

Опытно-полупромышленная установка состоит из 5 технических узлов, каждый из которых представляет собой комплекс оборудования, опорных металлоконструкций и трубопроводно-арматурной обвязки. В нее входят и общие для всех линий технологические узлы: очистки и обезвреживания дымовых газов, извлечения и фракционирования жидких углеводородов, система оборотного водоснабжения и приемных емкостных сооружений для хранения товар-

ных продуктов.

#### 1. Узел дробления отходов.

Узел дробления представлен стандартным оборудованием и типовыми технологическими решениями, состоит из приемного бункера и роторно-ножевой дробилки. Максимальная крупность кусков исходного сырья составляет 300-400 мм, максимальная крупность частиц дробленого продукта - 5-10 мм.

Дробление продукта осуществляется за счет истирания и режущего усилия. ТБО поступают из полигона.

#### 2. Узел пневмосепарации.

Узел пневмосепарации - емкостной аппарат для разделения потока сырья на легкую и тяжелую фракции. Легкая фракция ТБО состоит преимущественно из углеродсодержащих компонентов (пластмассы, пластики, полимеры, бумага, картон, древесно-растительные остатки, пищевые и сельскохозяйственные отходы и т.п.) и подвергается дальнейшей термической переработке. Тяжелая фракция представляет собой совокупность металлических частиц (черный и цветной металлолом), силикатных компонентов (строительный, кирпичный, стеклянный бой) и отсева (грунты, глина).

Измельченные компоненты бытовых и производственных отходов крупностью 5-10мм подаются на решетчатую тарелку пневмосепарационного канала, через которую проходит восходящий поток нагнетаемого разделяющего агента, создающий над тарелкой три зоны: нижнюю (отстойную) зону, зону кипящего слоя (диффузорную), зону отвода легкой фракции (конфузорную).

На выходе из пневмосепаратора установлен циклон для улавливания легкой фракции ТБО и иных взвешенных частиц (пыли), подлежащих последующей переработке. Тяжелая (балластная) фракция ТБО удаляется из нижней части аппарата ручным методом с помощью подручных средств. Легкая фракция из циклона разгружается под действием собственных сил тяжести и подается на переработку в печь карбонизации.

#### 3. Узел карбонизации и тушения углеродного вещества.

Печь карбонизации предназначена для длительной термической обработки легкой (углеродсодержащей) фракции твердых бытовых отходов. Термическая обработка (карбонизация) осуществляется в секционной камере без доступа воздуха в течение 4-5 часов при температуре 500-900°C.

Обогрев печной камеры осуществляется путем сжигания газообразного топлива внутри простенок с внешней стороны камеры.

По окончании периода карбонизации в печную камеру подается охлаждающий агент. Охлажденное углеродное вещество выводится через шлюз в приемный лоток, откуда выгружается ручным методом.

С боковой стороны футеровки на площадке устанавливается СВЧ-генератор (короб с системой СВЧ-излучения). В металлическом коробе находятся магнетроны, высоковольтный трансформатор и штуцер волновода с радиопроницаемой керамической мембраной, отделяющей пространство короба от печной камеры.

#### 4. Узел очистки дымовых газов.

Узел очистки дымовых газов представляет собой систему двухстадийной газоочистки. Первая (термокаталитическая) стадия предназначена для обезвреживания газов от высокотоксичных хлор- и фторорганических соединений. Данная стадия осуществляется в термокаталитическом реакторе - кожухотрубчатом аппарате.

Вторая стадия газоочистки предназначена для коллективного удаления токсичных оксидов  $N_xO_y$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$  из дымовых газов. Данная стадия осуществляется в насадочном абсорбере.

Для выделения твердого (кристаллического) сульфата аммония предусмотрен вакуум-выпарной кристаллизатор, на выходе из которого установлен нутч-фильтр, где происходит обезвоживание и получение товарного сульфата аммония.

Очищенные дымовые газы на выходе из установки выделяются в атмосферу через газосбросную трубу. Степень термокаталитической очистки 95%, степень хемосорбционной очистки составляет 95-98%.

#### 5. Узел фракционирования.

Узел фракционирования представляет собой комплекс насосного, теплообменного и массообменного оборудования для промывания и отгонки мазутной фракции из коксового газа.

Коксовый газ выделяется при термодеструкции шихты отходов в печи карбонизации и является смесью паров углеводородных смол, метана, пропана, бутана, этилена, угарного газа.

Часть газа направляется на переработку - очистку газовой фазы и выделение смол в виде мазутной фракции.

После очистки обогащенный коксовый газ отправляется на дожигание на горелки печи карбонизации.

Водно-смоляная смесь поступает в испаритель и ректификационную насадочную колонну, где отгоняется водная фаза и обогащается мазутная фракция (фракция печного топлива).

Представленная схема утилизации несортированных твердых бытовых отходов СВЧ-термолизом позволит перерабатывать отходы в готовые товарные продукты для топливной энергетики и металлургии [4].

#### *Библиографический список*

1. Гунич С.В. Перспективы развития пиролизической технологии переработки органических компонентов твердых бытовых отходов в моторное топливо / С.В. Гунич, Е.В. Янчуковская, Н.И. Днепровская // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2011. - № 2. - с. 124—128.

2. Янчуковская Е.В. Перспективы технологии СВЧ-термолиза органических компонентов твердых бытовых отходов/ Е.В. Янчуковская, Н.И. Днепровская, С.В. Гунич// Успехи в химии и химической технологии: сб. научн.тр. - Москва, 2012. - С. 114-118.

3. Днепровская Н.И. Разработка технологии СВЧ-термолиза твердых бытовых отходов/ Н.И. Днепровская, Е.В. Янчуковская, Е.В. Сауло, Н.А. Ищук// Переработка углеводородного сырья: сб. научн. тр. – Иркутск, 2012. – С. 9-12.

4. Экспериментальное определение материального баланса технологии СВЧ-термолиза твердых бытовых отходов/ С.В. Гунич, Е.В. Янчуковская, Н.И. Днепровская// Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: сб. статей. – Иркутск, 2013. – С. 150 – 152.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ**

П.А. Лобова<sup>1</sup>, А.Н. Баранов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>аспирант кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [polina.lobova@gmail.com](mailto:polina.lobova@gmail.com)

<sup>2</sup>д.т.н., профессор, профессор кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [a\\_baranow@mail.ru](mailto:a_baranow@mail.ru)

В большинстве случаев нефть присутствует в залежи не в чистом виде, а в виде водонефтяной смеси. Вода, имеющая большую плотность, чем нефть, выталкивает нефть из общей смеси и направляет к своду (наивысшей точке) залежи. Вода, изначально присутствующая в пласте вместе с нефтью, условно может быть названа пластовой водой. Пластовая вода обладает высокой коррозионной активностью, так как является сильно минерализованной средой [1]. Традиционно при изучении причин и механизма коррозии основное внимание уделяют оценке коррозионной агрессивности среды, обусловленной химическим составом пластовой воды. [2]

Рассмотрим эту проблему на примере Верхнечонского нефтяного месторождения. Оборудование, применяемое для бурения скважин изготовлено из стали СТ18 и оно подвергается интенсивному коррозионному износу. Для определения скорости коррозии нам были отобраны 4 буровых раствора с различных участков нефтяного месторождения. В таблице 1 представлены результаты четырех образцов-свидетелей коррозии:

1. Выход РВС (резервуар вертикальный стальной) до БДР (блок дозировки реагента) – дренажная линия пластовой воды;
2. Вход БГ (блок гребенки) – водовод воды системы поддержания пластового давления (ППД);
3. Вход УПАВ (установка подготовки артезианской воды) – пресная артезианская вода;
4. Вход БКНС (блочная кустовая насосная станция) – водовод воды системы поддержания пластового давления (ППД).

Скорость коррозии  $K^*$  (скорость среднеповерхностных потерь массы металла) по образцам-свидетелям весовым методом рассчитывают по формуле:

$$K^* \left( \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{час}} \right) = \frac{(M_n - M_o)}{S \cdot t}$$

где  $M_n$  – начальный вес образца, г;  $M_o$  – вес образца после экспозиции в трубопроводе, г;  $S$  – площадь образца,  $\text{м}^2$ ;  $t$  – время экспозиции образца в трубопроводе, час.

Более привычными единицами для скорости коррозии  $K^{**}$  являются мм/год (глубина проникновения коррозии):

$$K^{**} \left( \frac{\text{мм}}{\text{год}} \right) = \frac{8,76}{\rho} \cdot K^* \left( \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{час}} \right)$$

где  $\rho$  – плотность стали,  $\text{г}/\text{см}^3$ ,  $\rho = 7,8 \text{ г}/\text{см}^3$ ; 8,76 — коэффициент для перехода от измерения весового показателя скорости коррозии в расчете на 1 ч к глубинному показателю скорости коррозии в расчете на 1 год ( $24 \text{ ч} \cdot 360 = 8760 \text{ ч}$ ) [2].

Проведенные измерения скорости коррозии и минерализации этих образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1 Влияние минерализация воды на Верхнечонском месторождении на коррозионная стойкость стали Ст18

| № п.п. | УКК | Расположение     | Минерализация, мг/л | Скорость* коррозии $K$ , мм/год | Балл стойкости |
|--------|-----|------------------|---------------------|---------------------------------|----------------|
| 1      | 8   | Выход РВС до БДР | 30 000              | 5,8717                          | 9              |
| 2      | 30  | Вход БГ          | 15 000              | 1,3099                          | 8              |
| 3      | 15  | Вход УПАВ        | 950                 | 0,1566                          | 6              |
| 4      | 41  | Вход БКНС        | 5 000               | 0,4542                          | 6              |

\*Скорость коррозии  $K^*$  (скорость среднеповерхностных потерь массы металла) по образцам-свидетелям весовым методом определена [3]

Таблица 2 Скорость коррозии стали Ст18 в водах Верхнечонского нефтяного месторождения по результатам измерений [3]

| УК К | Расположение     | Экспозиция, часы | Начальный вес, г | Вес после извлечения, г | Площадь, $\text{см}^2$ | $K^*$ , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ | Средняя $K^*$ , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ |
|------|------------------|------------------|------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 8    | Выход РВС до БДР | 1584             | 37,0397          | 9,8858                  | 33,50                  | 5,1172                                         | 5,2426                                                 |
|      |                  | 1584             | 37,2134          | 8,7294                  | 33,50                  | 5,3679                                         |                                                        |
| 30   | Вход БГ          | 1368             | 36,6713          | 30,9920                 | 33,50                  | 1,2393                                         | 1,1696                                                 |
|      |                  | 1368             | 37,8396          | 32,7993                 | 33,50                  | 1,0998                                         |                                                        |
| 15   | Вход УПАВ        | 1584             | 10,9134          | 10,4319                 | 21,90                  | 0,1388                                         | 0,1398                                                 |
|      |                  | 1584             | 10,9005          | 10,4124                 | 21,90                  | 0,1407                                         |                                                        |
| 41   | Вход БКНС        | 1728             | 36,9568          | 33,9492                 | 33,50                  | 0,5196                                         | 0,4055                                                 |
|      |                  | 1728             | 37,1128          | 35,4268                 | 33,50                  | 0,2913                                         |                                                        |

На рис.1 представлена зависимость скорости коррозии от минерализации.

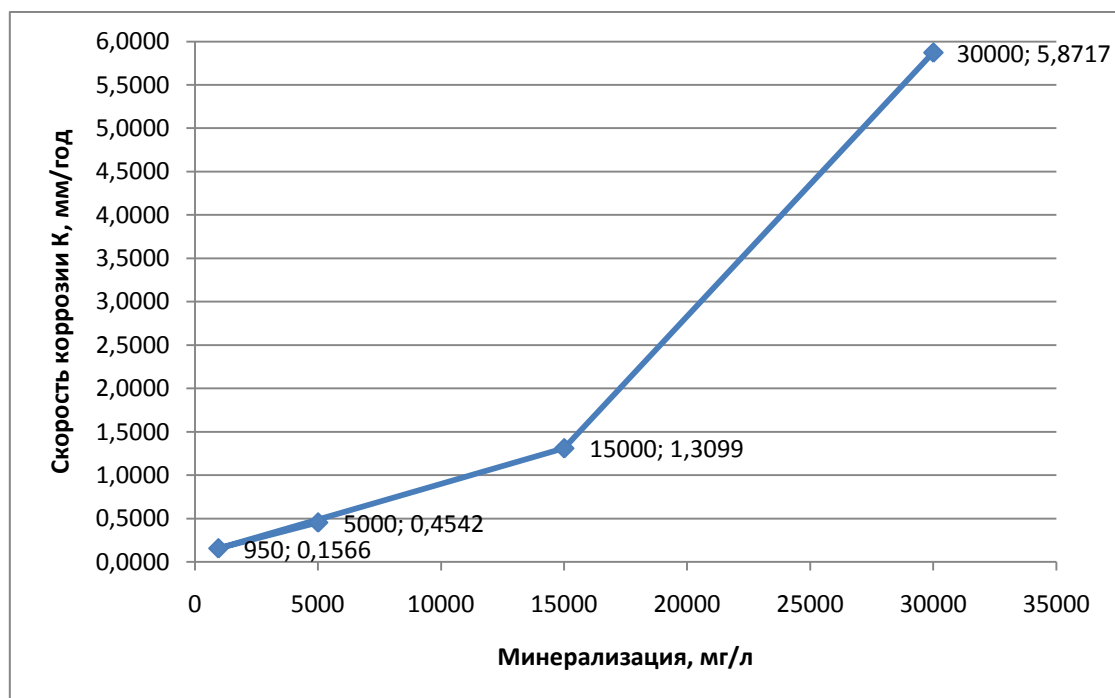


Рис. 1 Зависимость скорости коррозии от минерализации раствора

Установлено, что водоводы Верхнечонского нефтяного месторождения подвергаются электрохимической коррозии и скорость коррозии возрастает с минерализацией воды (Рис. 1). Сталь Ст18 имеет группу стойкости пониженно-стойкая или совершенно нестойкая согласно, шкалы коррозионной стойкости металлов [4]. В связи с этим для повышения надежности работы оборудования при разработке Верхнечонского месторождения необходимо применение новых коррозионностойких материалов, нанесения защитных покрытий, либо обработка коррозионной среды для снижения ее коррозионной активности [5]. Для выбора оптимального способа защиты от коррозии трубопроводных систем при разработке Верхнечонского месторождения целесообразно выполнение дополнительных научно-исследовательских работ для установление характера коррозионного разрушения стали и условий протекания процесса коррозии .

#### *Библиографический список*

1. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. Часть первая. М.: Изд-во «Химия», 1972.
2. Баранов А.Н. Защита металлов от коррозии / А.Н. Баранов, Б.Н. Михайлов // учеб. пособие. – 3-е изд. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2012 – 152 с.
3. Шангареев И.Р. Оценка скорости коррозии образцов-свидетелей в скважинных условиях / И.Р. Шангареев, Р.А. Дмитриев, А.М. Созонов, А.И. Маланин, Р.В. Авершин // Нефтяное хозяйство. – 2013. – №08 – С. 108-110.

4. ГОСТ Р 908 – 85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М: Издательство стандартов, 1999. 17с.

5. Баранов А.Н., Янченко Н.И., Гусева Е.А. Электрохимические методы исследований образцов трубопроводных энергетических систем подвергнутых противокоррозионной обработке // Системы. Методы. Технологии - Братск: Изд-во БрГУ -2012г.- № 4 - С.127-130.

## ПРОИЗВОДСТВО ЦИНКА ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

А.О.Перепелкина<sup>1</sup>, Т.С.Минеева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> студент гр. МЦб-12-1 ИрГТУ, e-mail: [anastasiya.perepelkina.94@mail.ru](mailto:anastasiya.perepelkina.94@mail.ru)

<sup>2</sup> к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [kafmcm@istu.edu](mailto:kafmcm@istu.edu)

Пирометаллургическим способом в настоящее время получают около 15 % цинка (рис.1).



Рис. 1. Схема пирометаллургического способа переработки цинковых концентратов

*Обжиг цинковых концентратов перед дистилляцией.* Первой операцией в этой технологической схеме так же, как и в гидрометаллургической, является обжиг цинковых концентратов. Обжиг перед дистилляцией преследует следующие цели:

- возможно более полное удаление серы из цинковых концентратов, перевод цинка и других металлов в оксиды;
- предварительная отгонка из концентрата летучих соединений свинца, кадмия, мышьяка, сурьмы и некоторых рассеянных элементов;
- окускование мелкого материала шихты с получением кусков пористой структуры;
- получение концентрированных по  $\text{SO}_2$  газов, пригодных для производства серной кислоты. [1]

Независимо от способа дистилляции необходимо, чтобы нагреваемая шихта обладала достаточной пористостью, обеспечивающей хороший контакт оксида цинка с оксидом углерода, а также возможность свободного удаления образующихся цинковых паров. Выполнение указанных условий достигается в ходе окислительно-спекающего обжига.

В ходе окислительного обжига в печах КС протекают реакции, аналогичные реакциям обжига цинковых концентратов перед выщелачиванием.

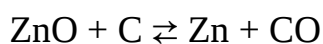
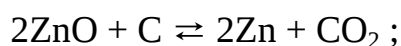
Так как свинец и кадмий при дистилляции снижают прямой выход цинка в металл и ухудшают качество цинка, то в ряде случаев в шихту вводят хлористые соли, чтобы перевести свинец и кадмий в летучие хлориды и увеличить степень их отгонки из шихты при обжиге.

На первой стадии удаляют основное количество серы с получением газов, достаточно концентрированных по  $\text{SO}_2$  (5–8 %), чтобы перерабатывать их на сернокислотной установке, на второй стадии производят спекание огарка окислительного обжига на агломерационных спекательных машинах. При этом происходят выгорание оставшейся серы и отгонка кадмия, германия, индия, галлия.

Агломерация придает материалу необходимые физические свойства – кусковатость, пористость, механическую прочность. Полученный агломерат поступает на дистилляцию. [2]

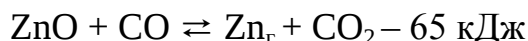
*Дистилляция цинка.* Дистилляция цинка включает следующие физико-химические процессы: восстановление оксида цинка до металла; испарение (возгонка) металлического цинка; конденсацию паров металлического цинка.

В качестве восстановителя в шихту вводят кокс. Непосредственный контакт твердого углерода с оксидом цинка сильно затруднен. Взаимодействие может происходить только в местах касания углерода с окисленными соединениями цинка. Поэтому процесс восстановления цинка твердым углеродом по реакциям



имеет второстепенное значение.

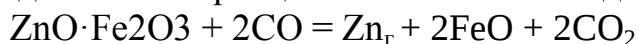
Основной процесс восстановления оксидов металлов при дистилляции развивается в соответствии с реакцией



При температуре свыше 900–1000 °С создаются благоприятные условия для восстановления и возгонки цинка. [3]

В дистилляционном аппарате (реторте, печи) происходит насыщение газовой фазы парами цинка. Образовавшаяся парогазовая смесь, расширяясь, проходит в конденсатор, где быстро охлаждается.

Цинк в шихте содержится в основном в виде ZnO, который при дистилляции восстанавливается и возгоняется. Некоторая часть цинка присутствует в шихте в виде ферритов цинка. В результате взаимодействия ферритов цинка с оксидом углерода выделяются пары цинка и низшие оксиды железа:



Прямой выход годного цинка составляет около 75 %. Общее извлечение цинка при дистилляции (с учетом возврата в шихту всех оборотных промпродуктов) в лучшем случае не превышает 89–92 %.

Около трети производимого пирометаллургическим способом цинка приходится на дистилляционную плавку в шахтных печах. Особенность процесса – совместная переработка цинковых и свинцовых концентратов или свинцово-цинкового коллективного концентрата с отношением Zn:Pb = 2:1.

Широкое распространение способ получил благодаря следующим достоинствам:

- 1) Большой производительности агрегата по цинку (до 200 т/сут) и по свинцу (до 100 т/сут);
- 2) Возможности переработки коллективных концентратов и низкосортного цинкового сырья;
- 3) Высокому извлечению цинка и свинца;
- 4) Высокой производительности труда.

К недостаткам процесса следует отнести:

- 1) Низкое качество получаемого цинка;
  - 2) Большой расход кокса (до 25% от массы агломерата);
  - 3) Большой расход электроэнергии и использовании электропечей (3000 кВт·ч/т цинка)
  - 4) Получение цинка низших марок, требующего рафинирования.
- [4]

*Рафинирование черного цинка.* Цинк, полученный дистилляцией, называют черновым (или сырым), т.к. общее содержание примесей в нем достигает 3–4 %. В дистилляционном цинке, независимо от способа его получения может быть до 3 % Pb, до 0,3 % Fe, до 0,5 % Cd, а также медь, мышьяк, сурьма и другие примеси.

Черновой цинк идет в основном на оцинкование железа. Но большую часть дистилляционного цинка подвергают рафинированию. Применяют разные способы рафинирования: рафинирование ликвацией, дистилляцией, химиче-

ское и рафинирование ректификацией.

Ликвационное рафинирование основано на изменении растворимости металлов-примесей в расплавленном цинке при охлаждении расплава с последующим выделением металлов-примесей в отдельную металлическую фазу и разделением фаз по плотности. Ликвацией рафинируют цинк от свинца и железа.

При необходимости получения более чистого цинка проводят химическое рафинирование цинка от свинца металлическим натрием. Возможна частичная очистка цинка от меди, железа и свинца путем проведения двухстадийной конденсации. Для более полного удаления свинца и некоторых других примесей может быть применена повторная дистилляция цинка или так называемая редистилляция. [5]

#### *Библиографический список*

1. Процессы и аппараты цветной металлургии / С. С. Набойченко, Н. Г. Агеев, А. П. Дорошкевич [и др.]. – Екатеринбург : УГТУ, 2005. – 700с.
2. Производство цветных металлов// Н.И. Уткин. – М.: «Интермет Инжининг», 2000. – 442 с.
3. Общая металлургия: учебник для вузов/ Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. – 6-изд., перераб и доп. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 768 с.
4. Металлургия тяжелых цветных металлов / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебандт – Красноярск: ИПК СФУ, 2009 – 345 с.
5. Тарасов, А. В. Общая металлургия / А. В.Тарасов, Н. И. Уткин. – М. : Металлургия, 1997. – 592 с.

### **ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ДВУОКСИ СЕРЫ И ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ**

И.В. Ким<sup>1</sup>, А.Н. Баранов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>аспирант кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [Kim.igor@bk.ru](mailto:Kim.igor@bk.ru)

<sup>2</sup>д.т.н., профессор, профессор кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [a\\_baranow@mail.ru](mailto:a_baranow@mail.ru)

Работа посвящена проблеме оценки и снижению техногенной нагрузки на окружающую среду, в результате деятельности алюминиевых заводов. Алюминиевая промышленность является источником поступления в атмосферу ряда загрязняющих веществ - фтористых и сернистых соединений, пыли, оксида углерода, возгонов каменноугольного пека и др.

Современные требования по охране окружающей среды ставят предприятия алюминиевой промышленности в достаточно жесткие рамки по выбросам за-

грязняющих веществ в атмосферу. Актуальность вопросов повышения экологической безопасности усугубляется большими масштабами и темпами наращивания мощностей по производству алюминия. Специфика производства алюминия в России (ОК РУСАЛ) заключается в том, что в эксплуатации находится три типа электролизеров – с самообжигающимися анодами (с верхним ВТ и боковым токоподводом БТ) и с обожженными анодами ОА, причем на 75 % доминирующим является производство алюминия в электролизерах с самообжигающимися анодами (электролизеры Содерберга) [1-5]

Основными направлениями защиты окружающей среды от загрязнений являются:

- совершенствование техники и технологии производства алюминия;
- создание эффективных укрытий и систем газоотсоса;
- разработка и внедрение эффективных систем очистки электролизных газов.

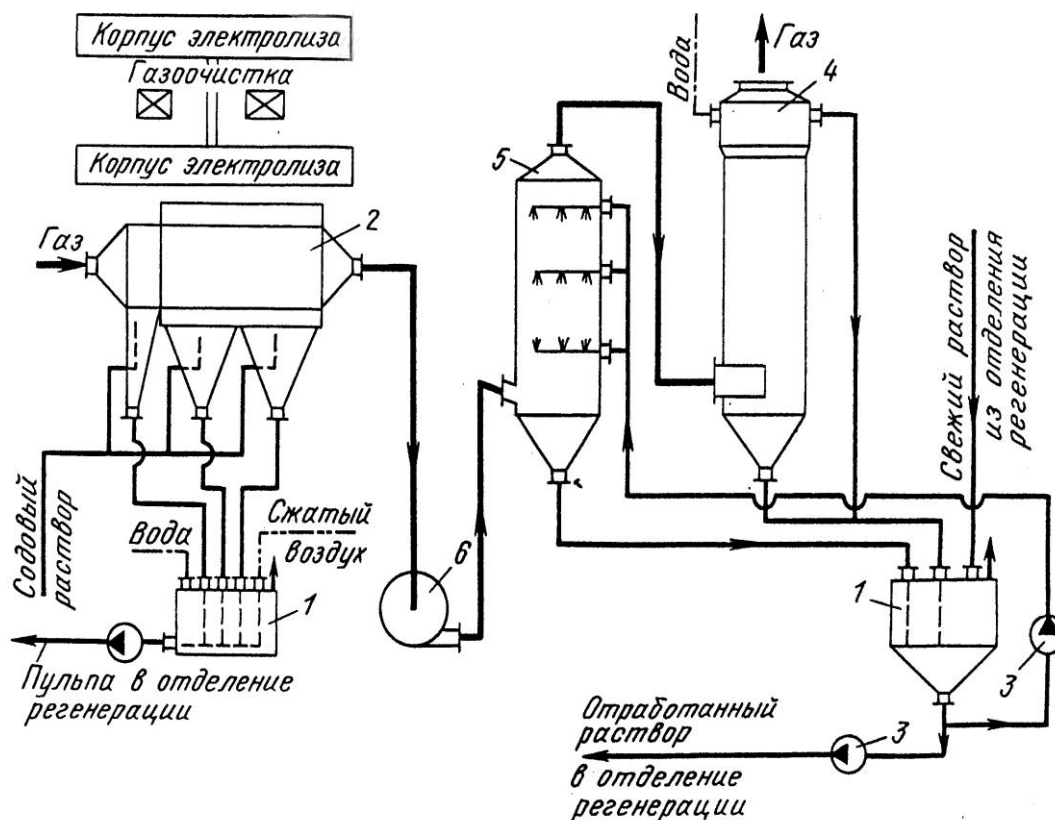
В 50-60-е годы для очистки газов от электролизных корпусов применялись недостаточно эффективные насадочные скруббера, однако с 70-х годов серии электролиза в большинстве случаев оснащались более эффективными многоступенчатыми установками газоочистки.

В тоже время на алюминиевых заводах России с самообжигающимися анодами Содерберга фторсодержащие отходы газоочистки и угольной пены перерабатываются методом флотации и регенерации в цехах производства фтористых солей с получением вторичного криолита. Основная задача флотации и регенерации заключается в возвращении фторсодержащих компонентов в процесс электролиза.

На современных алюминиевых заводах, оснащенных мощными электролизерами, в рамках метода регенерации применяется двухступенчатая система очистки газов рис 1.

На первой ступени очистки наиболее часто применяются электрофилт-ры. Один электрофилт-р способен очистить до 150000 м<sup>3</sup> газа в час при скорости газа 2м/с, и запыленность на входе не более 40 г/м<sup>3</sup>. Оптимальная температура газов, поступающих в электрофилт-р, составляет 100-150°С. Степень очистки в электрофилт-ре составляет: 96-99% - от пыли, порядка 60% - от смоли-стых веществ.

В качестве второй ступени применяют аппараты мокрой газоочистки: пенные аппараты и скрубберы. Наиболее распространены пенные аппараты, как более эффективные. В пенных аппаратах происходит очистка газов от газооб-разных химических примесей (фтористого водорода, сернистого газа) абсорб-цией. Пенный аппарат выполняет и вторую задачу - доочистку газа от пыли, не уловленной в электрофилт-ре.



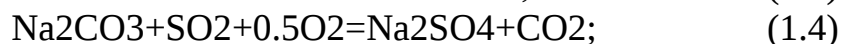
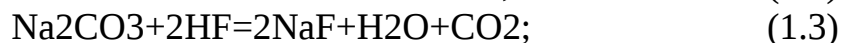
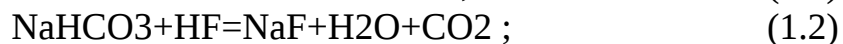
1— Дымосос; 2 —Горизонтальный электрофильтр; 3—Решетки пенного аппарата;  
4— Циклон-каплеуловитель; 5—Полый скруббер; 6—Дымоход; 7—  
Циркуляционный бак; 8—Насос откачки раствора; 9—Насос закачки раствора.

Рис. 1 Установка для очистки газовых выбросов.

Содовый раствор из коллектора растекается по верхней решетке и под действием газовых струй образует на ней слой пены. Заданное свободное сечение полок обеспечивает образование на пенной решетке сильно турбулизованной газожидкостной системы, которая представляет собой взвешенный слой жидкости в виде быстро движущихся струй и пленок, перемешанных с пузырьками газа. Вся орошающая жидкость на решетке находится в виде динамически устойчивой подвижной пены. На решетке поддерживают слой жидкости высотой всего 20-50 мм, а из него образуется слой пены высотой до 100-200мм, задаваемой высотой порога. В слое пены с развитой поверхностью контакта между жидкостью и газом происходит очень интенсивное поглощение пыли и химических газообразных примесей. Степень улавливания пыли достигает максимума при высоте слоя пены 80-100мм. Перемещаясь по верхней решетке от периферии к центру, пенный слой через переливной порог высотой 65-80мм попадает в центральный стакан, где пена разрушается и через гидрозатвор поступает на нижнюю решетку. Сечение отверстий верхней решетки и скорости газа в отверстиях обеспечивают частичный провал орошающего раствора. Очищенный газ после пенных решеток поступает через гидрозатвор, служащий

в открытом состоянии первой ступенью каплеулавливания в циклон-каплеуловитель и оттуда в дымовую трубу.

Для орошения пенных решеток применяется содовый раствор концентрацией 25-50 г/л. В процессе газоочистки идут следующие химические реакции:



При достижении концентрации фтористого натрия в растворе 15-25 г/л его откачивают на переработку в отделение регенерации криолита из растворов газоочистки.

Работы по снижению экологической нагрузки алюминиевой промышленности на окружающую среду с каждым годом становятся все актуальнее и набирают обороты, так Красноярский алюминиевый завод стал своего рода экспериментальной площадкой ОК РУСАЛ для создания и испытания новой технологии проекта "Экологический Содерберг".

При разработке «идеального электролизера Содерберга» реализован целый ряд технических ноу-хау, позволяющих добиться существенного снижения экологической нагрузки на окружающую среду.

К примеру, оснащение электролизной ванны эффективным съемным укрытием обеспечило высокую герметичность и удерживание 95 % вредных веществ. Революционным инженерным решением можно назвать и внедрение технологии «коллоидного» анода. Принципиальным его отличием от «сухого» анода является повышенная устойчивость при температуре от 100 до 300 градусов Цельсия, что исключает появление отстоев пека (источников выбросов) и расслоение анода. Кроме того, экологически безопасный электролизер оснащен дополнительным газоотсосом и усовершенствованной конструкцией токопровода.

В настоящее время прорабатываются теоретические основы новой технологии очистки газов в производстве алюминия с получением плавиковой кислоты [6].

**Вывод:** Разработка и применение двухступенчатых газоочистных установок для очистки газов от электролизеров с верхним токоподводом позволила сократить выбросы из дымовых труб более чем в 2 раза. Таким образом, на большинстве заводов (Братский, Красноярский, Иркутский, Новокузнецкий заводы) для эффективной очистки газов используются двухступенчатые газоочистные установки.

В настоящее время алюминиевая промышленность находится в стадии постоянного развития и совершенствования, поэтому в дальнейшем будут разработаны более безопасные и эффективные методы очистки газов, учитывающие все недостатки предшественников.

### *Библиографический список*

1. Матвеев Ю.А., Н.А. Калужский, Г.Е.Вольфсон. Пути модернизации и технического перевооружения алюминиевых заводов России и других стран СНГ// Металлургия легких металлов на рубеже веков. Современное состояние и стратегия развития. Международная конференция Россия, Санкт-Петербург, 2001 – С 6-9.
2. Галевский Г.В. Металлургия алюминия. Воздействие электролитического производства на окружающую среду и здоровье человека / Г.В. Галевский, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов // Сиб. гос. индустр. ун-т. – Нц-к : Изд. центр Сиб-ГИУ, 2011. – 203 с.
3. Галевский Г.В. Экология и утилизация отходов в производстве алюминия: учебное пособие для вузов / Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис. – 2-е изд. – М.: Флинта; Наука, 2005. – 268 с.
4. Пятернева А.А. Технология очистки отходящих газов высокоамперных алюминиевых электролизеров / А.А. Пятернева, А.А. Власов, В.Ю. Бажин // Актуальные вопросы технических наук (II): материалы международной заочной научной конференции – Пермь: Меркурий, 2013. – С. 49–52.
5. Сугак Е.В. Экологические проблемы алюминиевой промышленности / Е.В. Сугак, П.В. Поляков // Алюминий Сибири 2008: сборник статей международной конференции. – С. 238–242.
6. Баранов А.Н., Гавриленко Л.В., Гусева Е.А., И.Н., Майзель, А.Н. Красноперов, А.В., Тананайко. Новая технолоия очистки трубопроводов в газоочистке алюминиевых заводов// Алюминий Сибири-2004 г.: Сб. научн. Статей/ Красноярск: «Бона компании», 2004 - С 297-298.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПО СУЩЕСТВУЮЩИМ КОНСТРУКЦИЯМ СМЕСИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОИЗВОДСТВУ БИТУМОВ**

А.Е. Чернов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> магистрант гр. ОХПм-12-1 ИрГТУ, e-mail: [chernov-anton@mail.ru](mailto:chernov-anton@mail.ru)

Требования, предъявляемые к битумам, особенно дорожным, весьма разнообразны. Основное назначение дорожных битумов - связывание, склеивание частиц минеральных материалов (щебня, песка), придание им гидрофобных свойств, заполнение пространств между их частицами. Поэтому от качества битумов зависят прочность и долговечность асфальтовых дорожных покрытий.

Дорожные битумы должны:

- сохранять прочность при повышенных температурах, т. е. быть теплостойкими;
- сохранять эластичность при отрицательных температурах, т. е. быть морозостойкими;

- сопротивляться сжатию, удару, разрыву под воздействием движущегося транспорта;
- обеспечивать хорошее сцепление с сухой и влажной поверхностью минеральных материалов;
- сохранять в течение длительного времени первоначальную вязкость и прочность.

В условиях эксплуатации под воздействием солнечного света, кислорода воздуха, высоких и низких температур, резких перепадов температур, усиленных динамических нагрузок битумы разрушаются. Разрушается коллоидная структура битума, смолы и асфальтены переходят в карбены и карбоиды, битум теряет способность создавать цельный кроющий слой, становится хрупким, трескается и крошится. Кроме того, битум теряет способность прилипать к минеральным материалам: щебню, камню, песку. Все это ведет к разрушению дорог, толевых кровель, фундаментов, изоляции трубопроводов и пр.

Эксплуатационные свойства готовых битумов (таблица 1) контролируют рядом показателей: глубиной проникания иглы (в мм) при 25°C, температурой размягчения (в °C), определяемой методом кольца и шара, растяжимостью (в см) при 25 °C, температурой хрупкости (в °C), когезией (в кгс/см<sup>2</sup>) при 20 °C и адгезией. Глубина проникания иглы и температура размягчения характеризуют твердость битума, растяжимость - его эластичность. Величина когезии, т. е. прочность тонких слоев битума при испытании на разрыв, свидетельствует о прочности битума, температура хрупкости - о морозостойкости. Адгезия (или прилипание) - способность прочного сцепления с минеральными материалами - определяется только качественно.

Таблица 1 – Свойства дорожных битумов

| Показатели                            | БНД 40/60   | БНД 60/90 | БНД 90/130 | БНД 130/200 |
|---------------------------------------|-------------|-----------|------------|-------------|
| Глубина проникания иглы, мм, не менее |             |           |            |             |
| при 25° С                             | 40÷60       | 61÷90     | 91÷130     | 131÷200     |
| при 0° С                              | 13          | 20        | 28         | 35          |
| Растяжимость при 25° С, см, не менее  | 40          | 50        | 60         | 65          |
| Температура размягчения °С, не ниже   | 52          | 48        | 45         | 40          |
| Температура хрупкости, °С, не выше    | -10         | -15       | -17        | -18         |
| Испытание на сцепление с мрамором     | выдерживает |           |            |             |

Дорожные битумы получают компаундированием (смешением) перекисленного компонента с температурой размягчения 65°C и разжижителей.

В настоящее время существует несколько способов смешивания дорожных битумов:

#### 1. Механическое перемешивание в емкостных аппаратах.

Наиболее распространенным способом перемешивания жидких сред является механическое перемешивание при помощи лопастных, якорных, рамных, турбинных или пропеллерных мешалок. Важную роль при выборе мешалки играют физические параметры перемешиваемой жидкости и, прежде всего, вязкость [I].

Более подробно методики расчета и определения оптимальной конструкции механического перемешивающего устройства вертикального емкостного аппарата представлены в работах [II, III].

#### 2. Статистические перемешивающие устройства.

Основными элементами этих устройств являются небольшие металлические спиральные ленты («винтовые элементы»). Их изготавливают путем скручивания плоской пластины на некоторый угол вдоль оси. Собранные элементы вставляют в цилиндрическую трубу (корпус смесителя) таким образом, чтобы лево- и правоизогнутые спирали чередовались по всей длине, а зазор между стенкой и боковыми гранями спирали отсутствовал.

Основные технические решения статических смесителей разработаны в Швейцарии, Нидерландах, США, Японии [IV, V, VI]. Отечественных разработок непрерывного смешения сравнительно не много [VII, VIII, IX]. Однако все разработки для смешения высоковязких сред стремятся к конструктивной простоте статических элементов смешения с целью снижения гидравлического сопротивления

#### 3. Смесители пальчиковые

Пальчиковые смесители предназначены для смешивания жидких и особо вязких веществ (клеи, герметики, крема, пасты и т.д.).

Смесители предназначены для приготовления всевозможных высокооднородных многокомпонентных смесей, в производствах, технологии которых содержат жесткие требования к однородности смешиваемых компонентов (до 98%).

Широкое применение получили в пищевой, косметической, химической и других отраслях промышленности.

Главной конструктивной особенностью этих смесителей является отсутствие подвижных рабочих органов.

#### 4. Установки компаундирования типа УСБ

Гидродинамический ультразвуковой смеситель-диспергатор УСБ предназначен для получения стабильных смесей топлив, облагораживания тяжелых топлив путем диспергирования асфальто-смолистых веществ, получения водотопливных эмульсий, повышения эффективности вводимых в топливо присадок; может подготавливать к утилизации масляные отходы.

Установка очень хорошо производит ускоренный разогрев, слив, откачка и перекачка мазута, тяжелых нефтепродуктов (битумов, нефтешламов, и т.п.)

химических компонентов (каустик и т.п.) из железнодорожных цистерн, хранилищ, нефтяных амбаров и т.д.

Расчет и выбор статически смесителей осуществляется по эмпирическим уравнениям и номограммам, полученным на основе экспериментальных исследований конкретного статического смесительного устройства [X].

**Вывод.** Дорожные нефтяные битумы получают окислением кислородом воздуха гудронов, крекинг-остатков или экстрактов от селективной очистки масел и их смесей. Окисленные битумы - эластичные и термостабильные. Компаундирование (смешение) перекисленного компонента и разжижителей является конечной стадией получения дорожных битумов.

Если по технологии компаундирование обычно проводят в емкостных аппаратах с мешалками, то для уменьшения времени процесса компаундирования могут быть применены статические смесители в качестве предварительных смесителей.

Полная замена емкостных аппаратов с мешалкой статическими смесителями нецелесообразна, так как габариты статических смесителей могут быть большими, а их гидравлическое сопротивление достаточно высоким.

Периодический процесс компаундирования в емкостных аппаратах с мешалками может быть заменен на непрерывный процесс в установках компаундирования типа УСБ. Конкретных случаев использования этих установок в производстве битумов не приводится.

Разработка собственных конструкций статических смесителей для компаундирования в производстве дорожных нефтяных битумов требует более глубокого изучения процесса, знание тонкостей технологии, недостатков существующих аппаратных средств, исследование недостатков существующих конструкций статических смесителей, проведение расчетных экспериментов с использованием программ 3D моделирования гидродинамических потоков (Ansys CFX или др.) и проведение натурных экспериментов образцов.

#### *Библиографический список*

- I. [http://talnash.su/vybor\\_meshalki](http://talnash.su/vybor_meshalki).
- II. Карпушкин, С.В. Расчёты и выбор механических перемешивающих устройств вертикальных емкостных аппаратов: учебное пособие / С.В. Карпушкин, М.Н. Краснянский, А.Б. Борисенко. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 168 с.
- III. Иванец В.Н., Лобасенко Б.А. Методы интенсификации гидромеханических процессов. Учебное пособие. Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2003. – 84 с.
- IV. Шнейдер Г. Непрерывное перемешивание жидкостей с помощью статистических смесителей // Химическое и нефтяное машиностроение. 1995, №7. 19-23.
- V. Патент РФ №2221631, МПК В01F5/00. Статический смеситель с профильными слоями. Опубликовано 20.01.2004.

- VI. Патент США № 7040802, МПК B29C45/60, B01F5/00. Static mixer for high viscosity media. Publiс. 17.06.04.
- VII. Патент РФ № 2097408, МПК C10L1/32, B01J19/18, B01F5/00. Способ получения жидкого топлива и статический смеситель для его осуществления. Опубликовано 27.11.1997.
- VIII. Патент РФ № 2237511, МПК B01F5/00. Статический смеситель. Опубликовано 10.10.2004.
- IX. Патент РФ № 75959, МПК B01F5/00. Статический смеситель.
- X. Чаусов Ф.Ф. Отечественные статистические смесители для непрерывного смешения жидкостей // Химическое и нефтяное машиностроение. 2009, № 3. 11-14.

## **АВТОКЛАВНОЕ ВСКРЫТИЕ УПОРНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ**

Р.Н. Набиулин<sup>1</sup>, Т.С. Минеева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>студент гр. МЦМ-10 ИрГТУ, e-mail: [nabiulinrus@mail.ru](mailto:nabiulinrus@mail.ru)

<sup>2</sup>к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [kafmcm@istu.edu](mailto:kafmcm@istu.edu)

Основной современной технологией извлечения золота из руд является цианистый процесс. В мировой практике цианированием добывается до 90 % этого металла. Однако существует категория руд, непосредственное цианирование которых либо вообще невозможно, либо характеризуется крайне низкими показателями. Данные руды относятся к категории «упорные». Такие примеры достаточно типичны для золотодобывающей промышленности большинства государств, в том числе России и стран СНГ.

Особое место среди упорного золотосодержащего сырья занимают – золотопиритные и золотоарсенопиритные руды и концентраты. По оценке экспертов, на долю таких руд в настоящее время приходится около 30 % от мировых запасов золота в недрах. Извлечение золота из таких руд оказывается чрезвычайно низким, а расход цианида превышает все допустимые пределы.

К перспективным способам вскрытия золота и серебра в сульфидных концентратах относится автоклавное окисление по кислой среде. Автоклавные процессы все в большей степени используются в зарубежной золотодобывающей практике — в частности, в США, Канаде, Бразилии, Новой Гвинее и др. За последние годы запущено более 10 промышленных установок по переработке упорных золотосодержащих сульфидных руд и концентратов методом автоклавного вскрытия-цианирования. Это, несомненно, свидетельствует о возрастающем интересе металлургов к автоклавной технологии.

*Технологические принципы автоклавного вскрытия руд и концентратов.*

При автоклавном вскрытии упорных руд и концентратов золотосодержащие сульфиды должны быть полностью окислены до сульфат-иона. Стехиометрический расход кислорода колеблется от 30-60 м<sup>3</sup> на 1 т твердого при выщела-

чивании руд до 300-600 м<sup>3</sup> на 1 т твердого при выщелачивании концентратов. Фактический расход технологического кислорода зависит также от степени его использования и может существенно превышать эти величины.

Автоклавное вскрытие применимо для переработки как флотационных концентратов, так и непосредственно руд. Некоторые факторы, определяющие целесообразность предварительного обогащения, рассмотрены ниже.

На действующих заводах крупность поступающей на выщелачивание руды обычно составляет 80-90% - 74 мкм, концентраты доизмельчают до 90% - 45 мкм. Во избежание поступления карбонатов на автоклавное выщелачивание измельченную руду или концентрат подвергают предварительной кислотной обработке.

Для автоклавного выщелачивания применяют горизонтальные многокамерные автоклавы, футерованные кислотостойким кирпичом. Процесс ведут при 430-500 К и давлении кислорода 0,2-0,7 МПа (общее давление в автоклаве 1,8-3,2 МПа); эти условия практически исключают образование элементной серы. На некоторых заводах часть выщелоченной пульпы направляют в оборот на кислотную обработку, что позволяет повысить плотность пульпы при автоклавном выщелачивании и служит дополнительным средством, гарантирующим устранение тормозящего действия элементной серы при окислении сульфидов. Необходимая продолжительность автоклавного выщелачивания обычно не превышает 1,0-1,5 ч.

Извлечение в раствор мышьяка, железа и серы колеблется в широких пределах и зависит от химического и минерального состава выщелачиваемого сырья, температуры автоклавного окисления, плотности пульпы, кислотности раствора. Обычно в жидкую фазу переходит от 5 до 40% мышьяка (в пятивалентной форме), остальной мышьяк сохраняется в твердой фазе. Извлечение железа в раствор зависит от полноты протекания гидролитических процессов, а следовательно, от температуры и кислотности раствора; последняя определяется составом выщелачиваемого материала и может достигать 50-70 г/дм<sup>3</sup>. В реальных условиях переход железа в раствор колеблется от 5 (при выщелачивании руд) до 80% (при выщелачивании сульфидных концентратов). Распределение серы между раствором и автоклавным осадком определяется, главным образом, присутствием в выщелачиваемом материале кальцита, дающего при кислотной обработке малорастворимый гипс; связывание серы в ярозит имеет подчиненное значение. При выщелачивании сульфидных концентратов с низким содержанием карбонатов переход серы в раствор может достигать 95-97%.

Окисление арсенопирита и пирита протекает с большим тепловыделением. Количество выделяющегося тепла составляет соответственно 8800 и 12100 кДж/кг. Согласно расчетам [2, 3], при содержании сульфидной серы примерно 6% процесс автоклавного выщелачивания можно осуществлять автогенно. При более высоком содержании серы возникает необходимость в отводе избыточного тепла. Используют встроенные теплообменники или отвод избыточного тепла вместе с абгазом; недостатком последнего является неизбежное снижение

степени использования кислорода. Чаще всего при выщелачивании сырья с повышенным содержанием серы теплообмен осуществляют подачей в каждое отделение автоклава холодной воды. И лишь в первое отделение, куда поступает холодная пульпа, предусмотрена подача пара. Для обеспечения теплового баланса первого отделения его делают больших размеров по сравнению с размерами остальных камер. Отвод избыточного тепла путем подачи в автоклав воды оправдан также и потому, что в жидкой фазе автоклавной пульпы отсутствуют ценные компоненты и ее разбавление не вызывает осложнений в последующих операциях. Более того, разбавление пульпы уменьшает ее вязкость и упрощает дальнейшее разделение твердой и жидкой фаз.

При содержании сульфидной серы менее 6% автогенный режим может быть достигнут только при условии регенерации тепла выщелоченной пульпы. С этой целью пар самоиспарителей используют для подогрева пульпы перед поступлением ее в автоклав. Для повышения эффективности использования тепла самоиспарение и подогрев проводят ступенчато. При трехступенчатой схеме пар первой ступени самоиспарения используют на третьей стадии нагрева, пар второй ступени - на второй ступени нагрева и пар третьей ступени - на первой ступени нагрева. Для руд, содержащих менее 3% сульфидной серы, автогенный режим выщелачивания невозможен даже при регенерации тепла выщелоченной пульпы. В этом случае приходится прибегать к дополнительному подводу тепла с острым паром, подаваемым в каждое отделение автоклава.

Безусловными аргументами в пользу переработки концентратов являются сокращение количества материала, подлежащего автоклавному выщелачиванию, удаление в хвосты основной массы кобальтов и других кислотоемких материалов, возможность получения концентратов с достаточно высоким содержанием сульфидов, позволяющим проводить автоклавное окисление в экономичном автогенном режиме. Однако сокращение объема автоклавной аппаратуры не пропорционально степени обогащения. Согласно [2, 3], повышение содержания сульфидов в концентрате выше уровня, обеспечивающего автогенность процесса, не дает существенного выигрыша в объеме автоклавной аппаратуры из-за возрастающего разбавления пульпы водой, необходимой для поглощения избыточного тепла. Поэтому получение концентратов с содержанием сульфидов значительно выше уровня автогенности не рационально, так как это ведет лишь к дополнительным потерям золота при обогащении, не обеспечивая уменьшения объема автоклавов.

Труднообогащаемые руды, флотационное обогащение которых сопровождается значительными потерями золота с хвостами, целесообразно подвергать прямому автоклавному выщелачиванию.

После охлаждения в самоиспарителях выщелоченная пульпа поступает в систему непрерывной противоточной декантации. Отделение кислой жидкой фазы позволяет при последующей нейтрализации пульпы избежать образования большого количества шламов гидроксидов и арсенатов железа, алюминия, магния и других металлов. Обладая заметной сорбционной активностью, шла-

мы снижают извлечение золота при цианировании и, забивая поры активированного угля, понижают его сорбционную способность. Гидроксиды меди и других цветных металлов, кроме того, активно взаимодействуют с цианидом, вызывая его повышенный расход, и дополнительно снижают извлечение золота.

Промывку пульпы проводят в 2-3 стадии в сгустителях из нержавеющей стали, используя оборотные растворы, получаемые в результате нейтрализации кислых мышьяксодержащих растворов. Промытую пульпу нейтрализуют известью до pH=10-11 и направляют на цианирование с применением в качестве сорбента активированного угля. На зарубежных фабриках применяют две разновидности этого процесса: CIP ("уголь в пульпе") и CIL ("уголь при выщелачивании"). В процессе CIL цианирование и сорбцию частично или полностью совмещают, что повышает извлечение золота при переработке материалов, содержащих природные сорбенты. Насыщенный золотом уголь регенерирует - получается крепкий золотосодержащий регенерат. Из последнего осаждают золото электроэкстракцией на катодах с высокоразвитой поверхностью (из так называемой "стальной шерсти"). Катодные осадки переплавляют в слитки чистого золота. Хвосты цианирования, содержащие мышьяк в виде малорастворимого и относительно нетоксичного скородита, направляют в хвостохранилище. Технология цианирования отличается высокой степенью освоенности и в настоящее время может считаться стандартной.

#### *Библиографический список*

1. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов: учебник/ С. С. Набойченко [и др.]. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, т.1, 2008. – 375 с.; т.2, 2009.–611с.; т.3, 2009.– 281с.
2. Conway M.H., Gale D.C //JOM. 1990. V.42, №9. P. 19-22.
3. Mason P.G. //JOM. 1990. V.42, №9. P. 15-18.
4. Weir D.R., Robinson PC, King J.A. //Miner, a. Metallurg. Proces. 1990. V.3, №2. P.208-218.
5. Krauze E., Ettel VA. //Hydrometallurgy. 1989. V.22. P.311-337.

### **ПРОБЛЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ПИРИТНЫХ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ МЕДНОКОЛЧЕДАНЫХ РУД**

А.М.Василенко<sup>1</sup>, А.В.Аксенов<sup>2</sup>, О.А.Пунишко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> студент гр. МЦМ -09 ИрГТУ, e-mail: [anastasyonok90@mail.ru](mailto:anastasyonok90@mail.ru)

<sup>2</sup> к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [aksenov@tomsgroup.ru](mailto:aksenov@tomsgroup.ru)

<sup>3</sup> к.т.н., профессор кафедры металлургии цветных металлов ИрГТУ, e-mail: [kafmcm@istu.edu](mailto:kafmcm@istu.edu)

На протяжении нескольких десятилетий существует проблема переработки золотосодержащих пиритных хвостов флотации медноколчеданных руд. С

целью поиска путей решения проводятся технологические исследования техногенного сырья месторождений Урала, поскольку именно для данного региона проблема пиритных хвостов является одной из самых важных.

На рассматриваемых объектах на сегодняшний день объем накопленных золотосодержащих пиритных хвостов флотации составляет более двухсот миллионов тонн со средним содержанием золота 0,8-1,2 г/т. Таким образом, в указанных техногенных месторождениях запасы золота составляют более двухсот тонн, при этом данное сырье носит упорный характер. По причине особенностей технологии извлечения ценного компонента себестоимость получения 1 г золота будет очень высокой, в связи с этим для экономической эффективности работы предприятия необходимы значительные производственные и инвестиционные вложения, что делает данный проект менее привлекательным.

Пиритные золотосодержащие хвосты представляют собой материал крупностью 85% минус 0,2 мм, при этом практически 50% материала сосредоточено в нижнем классе крупности (минус 0,045 мм). Основным рудным элементом является железо, его содержание составляет в среднем 30% от общей массы материала. Основным ценным компонентом хвостов является золото. Среднее содержание Au по данным технологического тестирования составляет 1,0 г/т. Изучение распределения золота по классам крупности показало, что основная масса металла сконцентрирована в классе минус 0,045 мкм.

Элементы, слагающие рудную часть продукта, представлены железом и серой в количестве соответственно 30% и 22,6%. Основная масса железа находится в сульфидной форме. В продукте отмечается наличие меди, цинка, свинца в количестве десятых долей процента. Содержание серебра составляет 20 г/т, Ag не имеет промышленного значения, но оно может извлекаться попутно. Кроме этого, промышленный интерес могут представлять цинк – 0,60% и медь – 0,38%.

Золото тесно ассоциирует с сульфидами, в частности с пиритом. Проведенные исследования материала указывают на то, что ценный компонент в основном находится в виде примеси в кристаллической решетке пирита.

Для извлечения золота из указанных хвостов могут быть применены следующие способы: флотация (с предварительным вскрытием тонковкрапленного золота), цианирование исходных хвостов или концентрата флотации, выщелачивание золота с предварительным ультратонким измельчением, бактериальным окислением или автоклавным вскрытием. Гравитационное обогащение, учитывая характер золота в сырье, будет являться малоэффективным.

Выполненные исследования по флотационному обогащению лежалых пиритных хвостов показали, что при обогащении по схеме с одной основной операцией с дробной подачей реагентов, может быть получен сульфидный концентрат с содержанием золота 2-2,1 г/т и меди 0,65%-0,70% при выходе 50%. Дальнейшее концентрирование золота (повышение качества концентрата) флотационными методами нерационально. [1]

Исследования по гидрометаллургии позволили установить, что при прямом цианировании хвостов в раствор извлекается 18% золота, при этом расход цианида на выщелачивание составляет 10 кг/т, что является достаточно высоким значением. Автоклавное окисление сырья перед цианированием позволяет повысить извлечение золота в раствор после выщелачивания до 75%. Однако, учитывая низкое содержание золота в исходном продукте, такая переработка будет нерентабельной. Бактериальное выщелачивание позволяет повысить уровень извлечения Au при последующем цианировании до 81,2%, однако, несмотря на существенный прирост извлечения золота, данный способ не может быть реализован по экономическим причинам. Выщелачивание с предварительным ультратонким измельчением позволяет извлечь до 60% золота, но данный метод требует высоких затрат на реагенты, следовательно, в классическом виде является неэффективным. [2-3]

Таким образом, наиболее рациональным является способ прямого цианирования хвостов при условии снижения расхода цианида.

Исследования по оптимальным параметрам выщелачивания продолжают-ся. В дальнейшем планируется получить наиболее высокие технологические показатели, увеличивающие эффективность предлагаемых методов.

#### *Библиографический список*

1. Институт ТОМС. Отчет о НИР. Изучение технологических свойств лежалых пиритных хвостов с оценкой перспективности применения современных технологий обогащения и металлургии. Иркутск, 2011. 158с.

2. Набойченко С.С. и др. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2009. - Т.2 - 612 с.

3. Минеев Г.Г. и др. Теория металлургических процессов. Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2010. 524с.

### **ТЕПЛОВИЗИОННОЕ ОБСЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕКТОВ ЖКХ**

Е.С.Кошелев<sup>1</sup>, А.А.Котов<sup>2</sup>, С.И.Половнева<sup>3</sup>, Д.В.Батищев<sup>4</sup>

<sup>1</sup>студент гр. АТП -10 -2 ИрГТУ, e-mail: napovodke\_@mail.ru

<sup>2</sup>студент гр. АТП -10 -2 ИрГТУ, e-mail: GrizZzly16@yandex.ru

<sup>3</sup>к.т.н., доцент каф. АПП ИрГТУ, e-mail: polovneva\_si@mail.ru

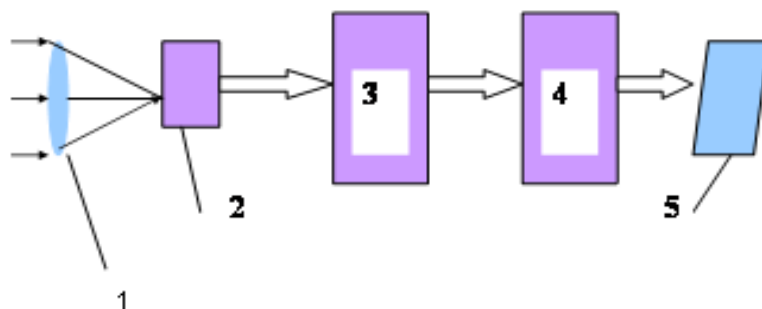
<sup>4</sup>магистрант АГТА ИрГТУ, e-mail: d\_bat@istu.edu

В соответствии с ФЗ №261 «Об энергосбережении и о повышении энергоэффективности...» от 23.11.09, все государственные учреждения и объекты ЖКХ должны иметь энергетические паспорта, куда один раз в 5 лет вносятся данные энергетического обследования.

Одним из этапов энергетического обследования является инструментальное обследование, проводимое с помощью тепловизора и других приборов энергоаудита.

Тепловизор — измерительное устройство для наблюдения за распределением температуры исследуемой поверхности. ИК – излучение поступает на фо-

топриемник 2, который избирательно чувствителен к определенной длине волны ИК-спектра (рис.1). Возникают электрические сигналы, пропорциональные температуре данной точки поверхности. После цифровой обработки сигнал поступает на ЖКДМ 5, где каждому значению сигнала соответствует определенный цвет. Чувствительность тепловизора тем выше, чем ниже температура фотоприемника 2. Поэтому он помещен в специальный термостат.



- 1- объектив; 2 –фотоприемник (сканирующая матрица);
- 3 - усилитель; 4 – микропроцессор; 5 – ЖК -дисплей

Рис. 1. Блок-схема тепловизора.

Была проведена тепловизионная съемка прибором testo 882 элементов наружных ограждающих конструкций коттеджа в п. Молодежный.

Цель обследования: обнаружение мест утечек тепла, мостиков холода, нарушение теплоизоляции.

Обследование проводилось 04.03.2013 при температуре наружного воздуха -2 °С, , и относительной влажности 60% в условиях минимального солнечного облучения, атмосферных осадков, тумана и других подобных явлений.(Таблица 1.)

Таблица 1. Характеристика объекта.

|                                             |                            |
|---------------------------------------------|----------------------------|
| Тип сооружения (жилое, нежилое)             | жилое                      |
| Материал стен(наружное, внутренне)          | Сибит, вентилируемый фасад |
| Материал кровли                             | металлочерепица            |
| окраска стен (цвет, наличие баннеров и.пд.) | светлая                    |
| Этажность                                   | 2                          |
| высота межэтажная                           | 2,5-3                      |
| h общ.                                      | 6                          |
| Площадь общая S общ.                        | 400                        |
| Площадь или процент остекления              | 25                         |

Термографирование поверхности стены производилось согласно [2], [3] ГОСТ 26629-85 «Метод тепловизионного контроля качества теплоизоляции ограждающих конструкций», СНиП 23-02-20032 «Тепловая защита зданий» последовательно по намеченным участкам с покадровой записью термограмм (рис.2).

Для съемки использовался тепловизор testo 882(Германия).

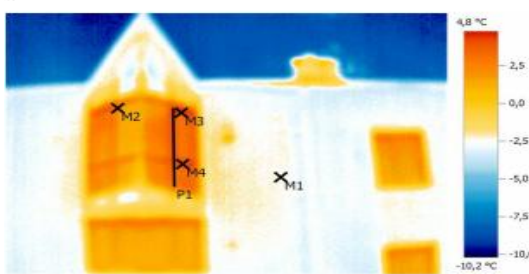
|                  |                               |             |                 |                            |
|------------------|-------------------------------|-------------|-----------------|----------------------------|
| <b>Фирма</b>     | ООО "Теплокомплект"           |             | <b>Заказчик</b> | Сосновая 4<br>п.Молодежный |
| <b>Контролер</b> | г. Иркутск<br>Батищев Д.В     |             |                 |                            |
| <b>Прибор</b>    | testo 882                     | Серийный №: | 1973738         | Объектив: Стандартный 32°  |
| <b>Заказ</b>     | обнаружение мест утечек тепла |             |                 |                            |



|                            |               |              |                               |      |
|----------------------------|---------------|--------------|-------------------------------|------|
| <b>Графические данные:</b> | <b>Дата:</b>  | 04.03.2013   | <b>Коэффициент излучения:</b> | 0,93 |
|                            | <b>Время:</b> | 10:24:41     | <b>Отраж. темп. [°C]:</b>     | 0,0  |
|                            | <b>Файл:</b>  | IV_01633.BMT |                               |      |

**Выделение изображений:**

| Измеряемые объекты | Темп. [°C] | Излуч. | Отраж. темп. [°C] | Примечания |
|--------------------|------------|--------|-------------------|------------|
| Точка измерения 1  | -1,6       | 0,93   | 0,0               | -          |
| Точка измерения 2  | 4,6        | 0,93   | 0,0               | -          |
| Точка измерения 3  | 0,0        | 0,93   | 0,0               | -          |
| Точка измерения 4  | 3,2        | 0,93   | 0,0               | -          |
| Точка измерения 5  | 1,6        | 0,93   | 0,0               | -          |



|                            |               |              |                               |      |
|----------------------------|---------------|--------------|-------------------------------|------|
| <b>Графические данные:</b> | <b>Дата:</b>  | 04.03.2013   | <b>Коэффициент излучения:</b> | 0,93 |
|                            | <b>Время:</b> | 10:21:11     | <b>Отраж. темп. [°C]:</b>     | 0,0  |
|                            | <b>Файл:</b>  | IV_01624.BMT |                               |      |

**Выделение изображений:**

| Измеряемые объекты | Темп. [°C] | Излуч. | Отраж. темп. [°C] | Примечания |
|--------------------|------------|--------|-------------------|------------|
| Точка измерения 1  | -2,8       | 0,93   | 3,0               | -          |
| Точка измерения 2  | 2,6        | 0,93   | 3,0               | -          |
| Точка измерения 3  | 4,1        | 0,93   | 3,0               | -          |
| Точка измерения 4  | 3,9        | 0,93   | 3,0               | -          |

Рис 2. Термографирование.

### Заключение.

По термограммам, полученным в результате проведения тепловизионного контроля, можно сделать следующие выводы:

1. При тепловизионной съемке выявлены зоны, отмеченные синими мостами холода или красными участками теплопотерь.

2. На момент проведения обследования тепловые потери в здании коттеджа в п. Молодежный, ул. Сосновой 4, были незначительны и наблюдались по неплотно подогнанным дверям, межэтажным перекрытиям (швам) и на крыше по вентиляционным шахтам.

3. Общие колебания температур по точкам излучения составило от  $-6^{\circ}\text{C}$  до  $17,7^{\circ}\text{C}$ .

Допустимое колебание температур на прямых участках равно  $4^{\circ}\text{C}$  от окружающей температуры, согласно [2].

4. Отклонение температуры в отрицательную сторону соответствует нормам.

5. Теплопотери наблюдаются в основном на крыше по не утепленным участкам вентиляционных шахт, углов дома, а так же по отрегулированным дверям и окнам.

6. Теплоизоляция гладких ограждающих конструкций стен зданий находится в хорошем состоянии.

### Рекомендации.

1. Провести операции по доводке и регулировки окон и дверей.
2. Утеплить вентиляционные выходы на крыше дома.

### *Библиографический список*

1. ПО IrSoft 3.1
2. СНиП 23-02-20032 «Тепловая защита зданий».
3. ГОСТ 26629-85 «Метод тепловизионного контроля качества теплоизоляции ограждающих конструкций»

## **СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Н.В.<sup>1</sup> Немчинова, Б.В.<sup>2</sup> Бельков

<sup>1</sup> д.т.н., заведующая кафедрой МЦМ ИрГТУ, г. Иркутск, e-mail: [ninavn@istu.edu](mailto:ninavn@istu.edu)

<sup>2</sup> аспирант кафедры МЦМ химико-металлургического факультета ИрГТУ, г. Иркутск, e-mail: [kafmcm@istu.edu](mailto:kafmcm@istu.edu)

Алюминий широко используется в различных отраслях промышленности [1]; по объемам производства занимает 1- место в мире. Потребление данного металла возрастает с каждым годом (табл. 1) [2].

Таблица 1

## Объем потребления алюминия в мире

| год  | значение |
|------|----------|
| 2003 | 27606.5  |
| 2004 | 29960.6  |
| 2005 | 31688.6  |
| 2006 | 33934.7  |
| 2007 | 37565.6  |
| 2008 | 37008.8  |
| 2009 | 34765.0  |
| 2010 | 40052.0  |
| 2011 | 42332.0  |
| 2012 | 43858.0  |

Запасы бокситов, основного сырья алюминиевой промышленности, очень ограничены — в мире всего семь бокситоносных районов: западная и центральная Африка (основные залежи в Гвинее); Южная Америка (Бразилия, Венесуэла, Суринам); Карибский регион (Ямайка); Океания и юг Азии (Австралия, Индия); Китай; Средиземноморье (Греция и Турция) и Урал (Россия) (рис. 1). Основные месторождения бокситов высокого качества, с содержанием глинозема не менее 50%, уже поделены между крупнейшими участниками отрасли. Другим компаниям остается либо приобретать глинозем на открытом рынке и быть всецело зависимыми от рыночного колебания цен, либо объединять усилия с владельцами месторождений.

Самые богатые запасы бокситов у Объединенной компании «Российский алюминий» (UC RUSAL), образованной в 2007 году путем слияния РУСАЛа, СУАЛа и глиноземных активов Glencore (3,3 млрд тонн бокситов), а также у горно-металлургических гигантов Rio Tinto (3,29 млрд тонн) и CVRD (2,73 млрд тонн). Китайская Chalco идет на четвертом месте с общими запасами в 1,92 млрд тонн. Входящие в тройку лидеров по объему производства алюминия Alcoa и Alcan контролируют запасы в 1,89 и 0,38 млрд. тонн соответственно, что ставит их в десятку крупнейших «бокситовладельцев» на пятое (Alcoa) и десятое (Alcan) места.



Рис. 1. Запасы бокситов в мире

Эти же компании входят в десятку ведущих производителей глинозема: по оценкам аналитиков, Alcoa World Alumina and Chemicals (глиноземный бизнес Alcoa, в котором 60% акций принадлежат американской компании, а 40% — австралийской Alumina Limited) произведет в 2007 году 19% от общемирового объема глинозема, UC RUSAL — чуть более 14%, Chalco — 12%, Alcan — 8%, Rio Tinto — 4%, CVRD — 3%. Среди лидеров по объему производства глинозема также добывающая BHP Billiton (прогнозируемая доля в 2007 году — 6%) и норвежская Hydro Aluminium (3%) (рис. 2).

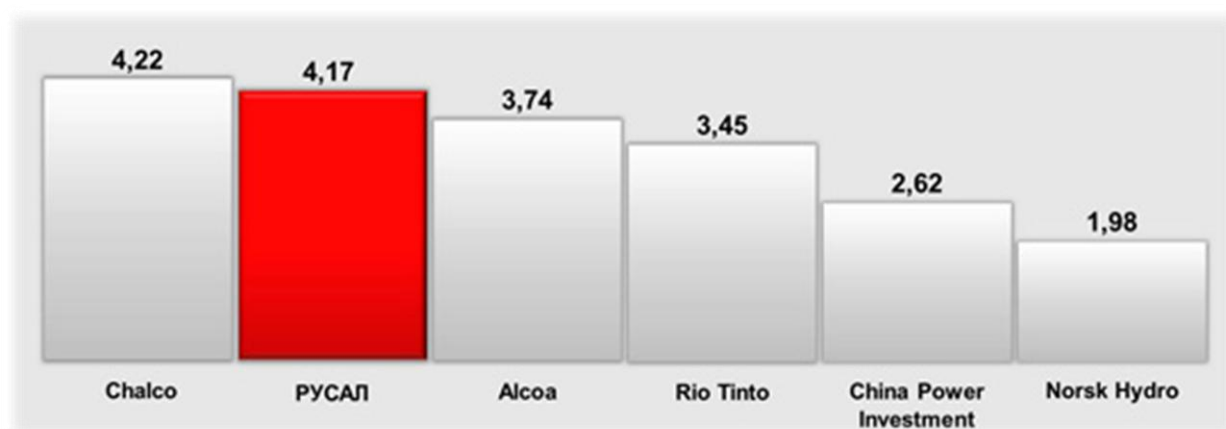


Рис. 2. Мировое производство алюминия (2012 г.)

Мировое производство алюминия в 2012 году составило 45,207 миллиона тонн, что на 2,8% выше уровня 2011 года (43,989 миллиона тонн) (табл. 2).

Таблица 2

Производство алюминия в мире в 2006-2012 годах

| Объем потребления, тыс. тонн | 2006  | 2007  | 2008  | 2009  | 2010  | 2011  | 2012         |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|
| Африка                       | 1864  | 1815  | 1715  | 1681  | 1742  | 1805  | 1639         |
| Северная Америка             | 5333  | 5642  | 5783  | 4759  | 4689  | 4969  | 4851         |
| Южная Америка                | 2493  | 2558  | 2660  | 2508  | 2305  | 2185  | 2052         |
| Азия                         | 3493  | 3717  | 3923  | 4400  | 5224  | 6016  | 6197         |
| Европа                       | 8412  | 8765  | 9276  | 7839  | 8053  | 8346  | 7928         |
| Океания                      | 2274  | 2315  | 2297  | 2211  | 2277  | 2306  | 2178         |
| Китай                        | 9349  | 12588 | 13105 | 12964 | 16131 | 17786 | 19754        |
| Unreported (оценка)          | 720   | 732   | 732   | 624   | 732   | 576   | 600          |
| Всего производство           | 33938 | 38132 | 39491 | 36986 | 41153 | 43989 | <b>45207</b> |

За 2012 год Китай произвел 17,992 млн тонн металла (рост на 1,2%), страны Африки - 1,636 млн тонн (снижение на 9,4%), Северная Америка - 4,851 млн тонн (снижение на 2,4%), Южная Америка – 2,053 млн тонн (снижение на 6%), страны Азии - 2,535 млн тонн (на уровне 2011 года), Западной Европы - 3,605 млн тонн (снижение на 10,5%), Центральной и Восточной Европы - 4,323 млн тонн (на уровне 2011 года), Океании - 2,178 млн тонн (снижение на 5,6%), Ближнего Востока - 3,658 млн тонн (рост на 5%).

«РУСАЛ» в текущем году намерен сократить производство алюминия на 300 тыс. тонн, или на 7%, до 3,9 млн тонн. Однако данное снижение не учитывает производство Богучанского алюминиевого завода, первый металл с которого должен пойти летом 2014 года. В 2012 году компания увеличила производство алюминия на 1%, до 4,173 млн. тонн [3].

Несмотря на некоторый спад промышленного производства алюминия в мире, данный металл остается востребованным в различных отраслях промышленности, и его производство должно развиваться по пути экономии электроэнергии и снижения выбросов вредных веществ в атмосферу.

*Библиографический список*

1. Электрометаллургия алюминия: учеб. пособие / И.С. Гринберг, В.Г. Терентьев, В.И. Чалых [и др.]. - Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. - 350 с.
2. <http://www.world-bureau.com/>
3. <http://www.rusal.ru/>

## ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

О.Д. Петрова<sup>1</sup>, М. Д. Окулов<sup>2</sup>, Н. В. Немчинова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> студент гр. МЦБ-12-1 ИргТУ, e-mail: [Olga\\_19.24@mail.ru](mailto:Olga_19.24@mail.ru)

<sup>2</sup> студент гр. МЦБ -11 ИргТУ, e-mail: [rainbow.ok@mail.ru](mailto:rainbow.ok@mail.ru)

<sup>3</sup> д.т.н, заведующая кафедрой МЦМ ИргТУ, e-mail: [ninavn@istu.edu](mailto:ninavn@istu.edu)

На сегодняшний день в различных сферах жизнедеятельности и жизнеобеспечения людей очень широко используется алюминий. Этот металл известен своими уникальными физическими и химическими свойствами. Алюминий получают из глинозема ( $Al_2O_3$ ) путем электролиза криолитоглиноземного расплава ( $Na_3AlF_6$ ). В процессе электролиза используются современные электролизеры с разными видами анодами.

В настоящее время технический алюминий получают электролизом. Известно, что в процессе электролиза различные технологические операции связаны с подъемом или опусканием анодной ошиновки с закрепленными на ней анодами.

Известно анодное устройство электролизера для получения алюминия, в котором анод выполнен из углеродных материалов – анодной массы. Ток к нему подводят по токопроводящей штанге, на которой закреплен стальной кронштейн с ниппелями, помещаемый в углубления на верхней плоскости анода, в виде обратного усеченного конуса, в стенках которого выполнены рифления в форме наклонных канавок. Ниппель – круглого сечения с гладкими стенками, который помещается в углубления анода, а место стыка заливается расплавленным чугуном, за счет чего создается механический и электрический контакты между анодом и ниппелем.

### *Электролизеры*

Электролитическое получение алюминия производится в технологических агрегатах, называемых электролизерами (рисунок 1). Группа электролизеров, подключенных последовательно к одной преобразовательной подстанции, образует электролизную серию. Число электролизеров в серии определяется напряжением преобразовательных агрегатов и падением напряжения на электролизере.

Основными элементами электролизера являются: катодное устройство, анодное устройство, газосборный колокол, механизмы вертикального перемещения анодного устройства, ошиновка.

Катодное устройство предназначено для создания условий, необходимых для протекания процесса электролиза и для отвода тока. Оно состоит из: стального кожуха, огнеупорного теплоизоляционного цоколя, угольной или насыпной выравнивающей подушки, угольных подовых блоков, боковой футеровки и стальных стержней (блумсов), заделанных подовой массой.

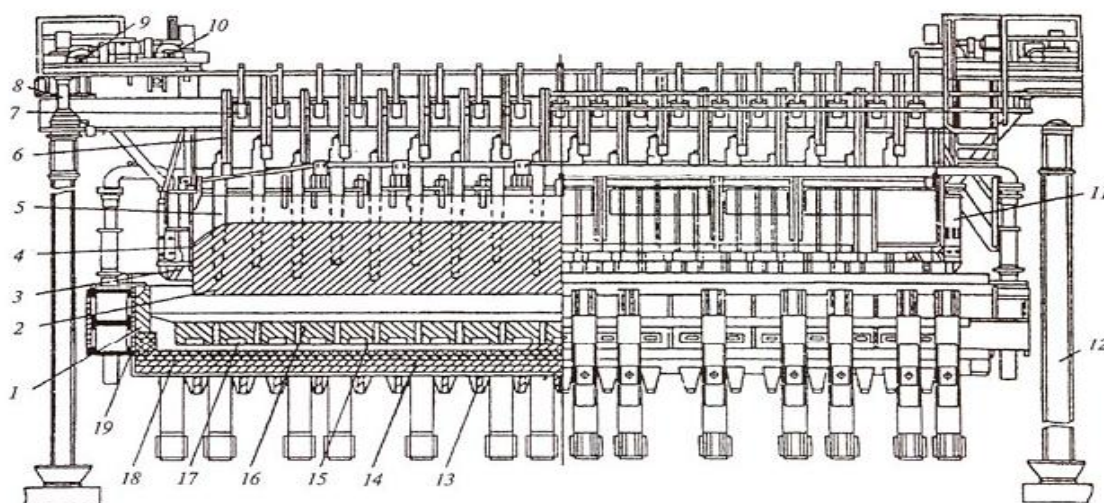


Рисунок 1 – Общий вид электролизёра с верхним токоподводом.

1 – бортовая футеровка; 2 – анод; 3 – газосборный колокол; 4 – анодный кожух; 5 – анодные штыри; 6 – штанга штыря; 7 – эксцентриковые зажимы; 8 – основной домкрат; 9 – механизм подъема; 10 – вспомогательный механизм подъема; 11 – горелка; 12 – колонна; 13 – катодный кожух; 14 – кирпичная кладка; 15 – подушка; 16 – подовые блоки; 17 – бловомсы; 18 – шамотная футеровка; 19 – бровка.

Анодное устройство электролизера предназначено для подвода тока в зону непосредственного протекания процесса электролиза. Оно состоит из угольного анода, стального анодного кожуха, анодной рамы и составных сталеалюминиевых штырей, механизмов подъема анода и кожуха, газосборного и горелочного устройств.

Колокольно-горелочное устройство предназначено для сбора и дожигания выделяющихся при электролизе технологических газов и последующей их эвакуации в систему газоочистки. Оно состоит из «колокола», набранного из отдельных чугунных секций, опоясывающего анодный кожух на уровне его нижнего края; горелочных устройств («горелок») и патрубков, соединяющих горелки с внутрикорпусным газоходом. Секции колокола соединяются между собой с помощью фланцев и усиливаются ребрами жесткости. В угловых секциях помещаются патрубки для отвода газов, по которым они направляются в горелки для сжигания находящихся в них оксида углерода и смолистых веществ.

Механизм подъема анода предназначен для вертикального перемещения анода и анодного кожуха. Механизм делится на основной и вспомогательный. Основной механизм служит для опускания и подъема всего анодного массива со вспомогательным механизмом и перемещения анодной рамы. Он состоит из двух пар домкратов, причем каждая пара приводится в движение самостоятельным двигателем. Вспомогательный механизм служит для подъема и опускания анодного кожуха и состоит из двух пар домкратов, на которых подвешен кожух.

Ошиновка электролизера предназначена для подвода (анодная ошиновка) и отвода (катодная ошиновка) тока; состоит из алюминиевых полос (шин) и па-

кетов гибких алюминиевых лент. Анодная ошиновка (анодные стояки) выполнена в виде разборной конструкции, что значительно упрощает процесс демонтажа (монтажа) анодного устройства при работах, выполняемых во время капитального (локального) ремонта электролизера. Все остальные контакты между элементами ошиновки сварные. Ошиновка двухсторонняя, асимметричная. Для равномерного отвода тока от подины и уменьшения горизонтальных токов в металле катодная ошиновка выполняется секционированной.

Электролизные корпуса завода оборудованы электролизерами с контрфорсными (С8Б) и шпангоутными (ШпБМ, ШпВВ, ШпВН, ШпНН, А-105, ВТ-120) катодными устройствами.

Режим работы всего оборудования, используемого инструмента и оснастки в процессе производства алюминия-сырца в электролизных корпусах ОАО «РУСАЛ Братск» установлен как непрерывный, круглосуточный.

Периодичность и методики проведения проверки оборудования, инструмента и оснастки перед применением их в технологическом процессе устанавливаются в соответствии с требованиями нормативной и технологической документации: Процедуры П08.04 «Организация проведения ремонта и технического обслуживания оборудования», регламента Р 08.11 «По завозке, размещению, хранению и отбраковке технологического инструмента в корпусах электролиза». При возникновении неисправности оборудования, технологического инструмента и оснастки работа прекращается до ее устранения.

#### *Библиографический список*

1. Электрометаллургия алюминия: учеб. пособие / И.С. Гринберг, В.Г. Терентьев, В.И. Чалых [и др.]. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. – 350 с.
2. <http://www.ngpedia.ru/id056599p1.html>

## **ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО РАСХОДОМЕРА**

Е.А.Медунова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>студент гр. АТб-11-1.2 ИрГТУ, e-mail: madna2008@mail.ru

Согласно концепции неопределенности, целью измерения является достоверная оценка параметров распределения вероятности, характеризующих измеряемую величину. Под этими параметрами чаще всего подразумевают среднее значение и стандартное отклонение. Упрощенно, можно сказать, что неопределённость измерений - это неуверенность в точности результатов измерения. Наша задача численно оценить степень этой неуверенности (неопределенности).

Для того, чтобы получить сравнимые результаты из оценок неопределенностей измерения, эксперты из семи международных организаций, занимающихся метрологией и стандартизацией, разработали «Руководство по выражению неопределенности измерения», (GUM). Руководство устанавливает основные правила для оценки и выражения неопределенности в измерении, которая может быть соблюдена на различных уровнях точности и в различных областях применения.

Неопределенность измерения обычно имеет много составляющих. В данной работе составляющие оцениваются из предполагаемых распределений вероятностей, основанных на измерении ЭМР.

В настоящее время электромагнитные расходомеры это самые распространенные приборы для измерения расхода воды в трубопроводах диаметром менее 250 мм. Принцип действия ЭМР основан на зависимости ЭДС индукции в потоке электропроводной жидкости (кислоты, щелочи, соли) под действием внешнего магнитного поля. При этом направление тока, возникающего в проводнике, перпендикулярно к направлению движения проводника и направлению магнитного поля. Это известный закон электромагнитной индукции - закон Фарадея.

Если магнитное поле изменяется во времени с частотой, то ЭДС для трубопроводов круглого сечения:

$$E = B_{\max} * d * v_{\text{cp}} * \sin \omega t \quad (1)$$

Подставив значение скорости потока из уравнения объёмного расхода, получим:

$$E = (4 F_o / \pi d) * B_{\max} * \sin \omega t, \quad (2)$$

где  $B_{\max} = B / \sin \omega t$  – амплитудное значение магнитной индукции.

Выразив объёмный расход из (2), получаем:

$$F_o = (E * \pi d) / 4 * B_{\max} * \sin \omega t \quad (3)$$

Таблица1 - Исходные данные

| № измерения         | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Расход $F_o$ (м3/ч) | 3,122 | 3,124 | 3,121 | 3,121 | 3,118 | 3,119 | 3,117 |

| № измерения         | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Расход $F_o$ (м3/ч) | 3,116 | 3,114 | 3,111 | 3,111 | 3,113 | 3,111 | 3,109 |

| № измерения        | 15    | 16    | 17    | 18    | 19    | 20    |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Расход $F_o$ м3/ч) | 3,106 | 3,104 | 3,106 | 3,101 | 3,100 | 3,098 |

Статический анализ:

$$M_x = \frac{\sum F_{oi}}{n}, \quad (4)$$

$$M_x = \frac{62.242}{20} = 3.112$$

где  $M_x$ - математическое ожидание;  $F_0$  - объемный расход;  $n$  - число измерений (20).

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{(F_{0i} - M_x)^2}{n(n-1)}}, \quad (5)$$

$$D_x = \sigma_x^2, \quad (6)$$

где  $\sigma_x$ - среднее квадратическое отклонение;  $D_x$ - дисперсия.

$$I_p = \frac{t_p \cdot \sigma_x}{\sqrt{n}}, \quad (7)$$

где  $t_p$ - коэффициент Стьюдента = 2,009575.

Виды неопределенности:

1. Стандартная неопределенность - неопределенность, выраженная в виде стандартного отклонения.

$$U_C = \sigma \quad (8)$$

2. Суммарная стандартная неопределенность - это стандартная неопределенность результата измерения, когда результат получают из значений ряда других величин.

$$U_{\text{sum}} = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial F_0}{\partial x_i} \right)^2 * U_{ci}^2} \quad (9)$$

$$\frac{\partial F_0}{\partial E} * \Delta E = \frac{d * \pi}{4 * B_{\text{max}} * \sin \omega t} * \Delta E \quad (10)$$

$$\frac{\partial F_0}{\partial d} * \Delta d = \frac{E * \pi}{4 * B_{\text{max}} * \sin \omega t} * \Delta d \quad (11)$$

где  $d$  – внутренний диаметр трубопровода (32мм);  $E$ - величина ЭДС(3,4В);  $B_{\text{max}}$ – амплитудное значение магнитной индукции (36Тл);  $\omega=2\pi f$  – круговая частота (314);  $t$  – время (5мс);  $\Delta d$ - погрешность штангенциркуля (0,05);  $\Delta E$ - цена импульса ЭМР (1л/имп).

3. Расширенная неопределенность - величина, задающая интервал вокруг результата измерения, в пределах которого, как ожидается, находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине.

$$U=2*U_{\text{sum}} \quad (12)$$

Таблица 2- Результаты расчетов

| №<br>изм | Fo    | Dx        | $\sigma$  | Ip        | Uc        | Usum      | U         |
|----------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1        | 2     | 3         | 4         | 5         | 6         | 7         | 8         |
| 1        | 3,122 | 2,579E-07 | 5,079E-04 | 2,282E-04 | 5,079E-04 | 2,900E-06 | 5,799E-06 |
| 2        | 3,124 | 3,727E-07 | 6,105E-04 | 2,743E-04 | 6,105E-04 | 3,485E-06 | 6,971E-06 |
| 3        | 3,121 | 2,084E-07 | 4,566E-04 | 2,052E-04 | 4,566E-04 | 2,607E-06 | 5,214E-06 |
| 4        | 3,121 | 2,084E-07 | 4,566E-04 | 2,052E-04 | 4,566E-04 | 2,607E-06 | 5,214E-06 |
| 5        | 3,118 | 9,161E-08 | 3,027E-04 | 1,360E-04 | 3,027E-04 | 1,728E-06 | 3,456E-06 |
| 6        | 3,119 | 1,253E-07 | 3,540E-04 | 1,591E-04 | 3,540E-04 | 2,021E-06 | 4,042E-06 |
| 7        | 3,117 | 6,318E-08 | 2,514E-04 | 1,130E-04 | 2,514E-04 | 1,435E-06 | 2,870E-06 |
| 8        | 3,116 | 4,003E-08 | 2,001E-04 | 8,990E-05 | 2,001E-04 | 1,142E-06 | 2,285E-06 |
| 9        | 3,114 | 9,500E-09 | 9,747E-05 | 4,380E-05 | 9,747E-05 | 5,565E-07 | 1,113E-06 |
| 10       | 3,111 | 3,184E-09 | 5,643E-05 | 2,536E-05 | 5,643E-05 | 3,222E-07 | 6,444E-07 |
| 11       | 3,111 | 3,184E-09 | 5,643E-05 | 2,536E-05 | 5,643E-05 | 3,222E-07 | 6,444E-07 |
| 12       | 3,113 | 2,132E-09 | 4,617E-05 | 2,075E-05 | 4,617E-05 | 2,636E-07 | 5,272E-07 |
| 13       | 3,111 | 3,184E-09 | 5,643E-05 | 2,536E-05 | 5,643E-05 | 3,222E-07 | 6,444E-07 |
| 14       | 3,109 | 2,529E-08 | 1,590E-04 | 7,146E-05 | 1,590E-04 | 9,080E-07 | 1,816E-06 |
| 15       | 3,106 | 9,792E-08 | 3,129E-04 | 1,406E-04 | 3,129E-04 | 1,787E-06 | 3,573E-06 |
| 16       | 3,104 | 1,727E-07 | 4,155E-04 | 1,867E-04 | 4,155E-04 | 2,372E-06 | 4,745E-06 |
| 17       | 3,106 | 9,792E-08 | 3,129E-04 | 1,406E-04 | 3,129E-04 | 1,787E-06 | 3,573E-06 |
| 18       | 3,101 | 3,242E-07 | 5,694E-04 | 2,559E-04 | 5,694E-04 | 3,251E-06 | 6,502E-06 |
| 19       | 3,100 | 3,853E-07 | 6,207E-04 | 2,789E-04 | 6,207E-04 | 3,544E-06 | 7,088E-06 |
| 20       | 3,098 | 5,232E-07 | 7,233E-04 | 3,250E-04 | 7,233E-04 | 4,130E-06 | 8,260E-06 |

Оценка неопределенности - это ни рутинная, ни чисто математическая задача, она зависит от детальных знаний природы величины (которую необходимо измерить) и самого измерения.

### *Библиографический список*

1. Артемьев Б.Г., Лукашов Ю.Е. Справочное пособие для специалистов метрологических служб. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. - 648 с.
2. Кулаков М.В. Технологические измерения и приборы для химических производств.- М.: Машиностроение, 1983.- 464 с.
3. Новицкий П.В. и Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. -Л. Энергоатомиздат. Ленинградское отделение, 1985. – 535с.

## **СИНТЕЗ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ**

**Т.В.Бадлуева<sup>1</sup>, В.С.Хамадаев<sup>2</sup>, А.Э.Синёв<sup>3</sup>, А.Э. Ржечицкий<sup>4</sup>,  
А.Н.Чеснокова<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> магистрант гр. ЭКОМ-13-1 ИргТУ, e-mail: t.badlueva@list.ru

<sup>2</sup> студент гр. НТ-09-1 ИргТУ, e-mail: xamadaeb@yandex.ru

<sup>3</sup> студент гр. ТПБ-13-1 ИргТУ, e-mail: sinyovanton@gmail.com

<sup>4</sup> ведущий инженер ФТИ ИргТУ, e-mail: alien308@gmail.com

<sup>5</sup> к.х.н., ведущий инженер ФТИ ИргТУ, e-mail: alnich99@gmail.com

Исследование мембранных материалов для твердополимерных топливных элементов является одним из научных направлений в области альтернативной энергетики [1, 2, 3]. Одним из перспективных методов для получения протонпроводящих мембран является золь-гель синтез. Преимуществом данного метода является возможность получения гибридных мембран, сочетающие в себе комплекс заданных свойств, таких как высокая термическая и химическая стабильность неорганической матрицы и функциональные свойства органического компонента [2, 4-5].

Целью работы являлось получение протонпроводящих мембран из азотсодержащих гетероароматических производных сульфокислот: 3-пиридинсульфокислоты (ПСК) и 2-фенил-5-бензимидазолсульфокислоты (ФБИСК) с участием тетраэтоксисилана (ТЭОС) золь-гель методом и исследование их характеристик.

### **Экспериментальная часть**

*Реагенты и материалы.* ПСК, ФБИСК получены от SIGMA-ALDRICH (Германия), фосфорная кислота – от РЕАХИМ (Россия), ТЭОС – от ООО «Ангара – Реактив» (Россия).

*Для синтеза протонпроводящих мембран* в качестве исходных мономеров использовали: ФБИСК и ПСК, которые растворяли в этаноле. К полученному раствору добавляли ТЭОС и 7М ортофосфорную кислоту (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). В качестве пленкообразователя использовали поливинилбутираль. Соотношение мономер:

поливинилбутираль: ТЕОС составляло примерно 1:1:1 (% масс.). Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке (скорость 300 об/мин) при нагревании до температуры 50 °С в течение 1 часа. По окончании указанного времени смесь остужали до комнатной температуры. После этого проводили формирование мембран методом полива на лавсановую поверхность с последующим испарением растворителя. После высушивания на воздухе при комнатной температуре мембрану отделяли от подложки и подвергали термической обработке в течение 30 минут при 50°С для осуществления сшивки.

*ИК спектры* мембран регистрировали на спектрофотометре «Varian 3100 FT-IR».

*Протонную проводимость* мембран изучали методом импедансной спектроскопии, используя прибор «Z-500PX» (ООО «Элинс», Россия) двухэлектродным методом. Измерения проводили в частотном диапазоне 500000 – 5000 Гц.

*Определение полной обменной емкости* проводили методом обратного титрования по методике [6].

### **Обсуждение результатов**

В ходе работы получены протонпроводящие мембраны на основе азотсодержащих гетероароматических производных сульфокислот золь-гель методом. В ИК спектре мембраны на основе ПСК присутствуют колебания С-Н пиридинового фрагмента 2800-3000 см<sup>-1</sup> и SO<sub>2</sub> группы при 1340 см<sup>-1</sup>. Также в спектре наблюдаются колебания характерные для О-Н группы в виде уширенного пика с максимумом при 3400 см<sup>-1</sup>.

Допирование мембраны на основе ПСК фосфорной кислотой приводит к появлению в ИК спектре сигнала с частотой 991 см<sup>-1</sup>, который может быть отнесен к ножничному колебанию атома водорода ОН-группы в фосфорной кислоте. При этом также происходит уширение сигнала и уменьшение его интенсивности от области 3700-3100 см<sup>-1</sup> (в недопированном образце) до 3700-2800 см<sup>-1</sup> (в допированном образце), что может свидетельствовать об образовании множественных водородных связей. В таком агрегате может возникнуть явление адсорбционного равновесия (как физического, так и химического) при этом молекулы фосфорной кислоты служат транспортной компонентой в процессе переноса протонов через мембрану.

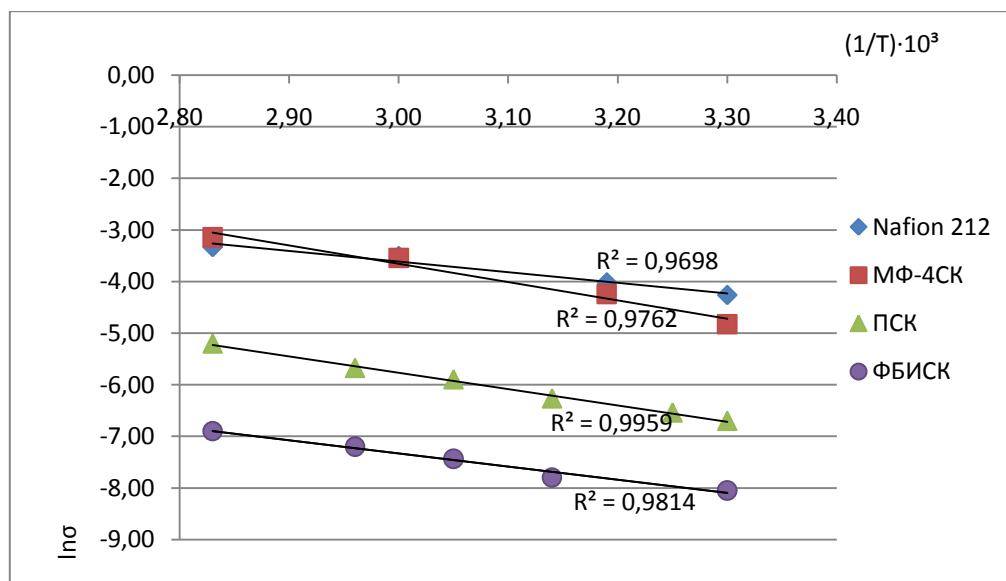
В ИК спектрах мембран на основе ФБИСК наблюдается схожая картина, как и для образцов с ПСК. При добавлении фосфорной кислоты наблюдается образование димеров ФБИС, которому в ИК спектре соответствует широкий пик с максимумом ~2316 см<sup>-1</sup>. Плечо в области 3800-3000 см<sup>-1</sup> может быть отнесено к образованию множественных водородных связей.

Исследована зависимость протонной проводимости мембран на основе ПСК и ФБИСК от температуры. В качестве сравнительных образцов использовали промышленно производимые мембраны Nafion 212 («DuPont», США) и МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Россия). На основании полученных данных построены графики зависимости протонной проводимости исследуемых мем-

бран от температуры:  $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T} \cdot 10^3\right)$  (рис. 1), по которым определена энергия активации процесса переноса протона через мембрану согласно уравнению Аррениуса:

$$\sigma = A \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right),$$

где  $\sigma$  – ионная проводимость, См/см;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации для ионной проводимости, кДж/моль;  $R$  – газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К);  $T$  – температура, К.



**Рис. 1. Графики зависимости протонной проводимости исследуемых мембран от температуры**

Анализ результатов исследования протонной проводимости мембран на основе ПСК и ФБИСК показал, что при повышении температуры от 30 до 80°C наблюдается увеличение их протонной проводимости. Энергия активации мембран на основе ПСК и ФБИСК составляет 24,93 и 21,73 кДж/моль, соответственно. Полученные результаты исследуемых мембран близки к коммерческим мембранам Нафийон и МФ-4СК, энергия активация которых составляет 17,04 и 29,92 кДж/моль.

Для полученных мембран исследована также обменная емкость, характеризующая содержание сильно- и слабокислотных групп. Мембраны на основе производных сульфокислот ПСК и ФБИСК обладают более высокой обменной емкостью: 1,84 и 2,70 мг·экв/г, соответственно, по сравнению с коммерческой мембраной Нафийон, обменная емкость которой составляет 0,95 мг·экв/г.

### Заключение

В ходе работы получены методом золь-гель синтеза протонпроводящие мембраны из азотсодержащих гетероароматических производных сульфокислот (3-пиридинсульфокислота и 2-фенил-5-бензимидазолсульфокислота) с участи-

ем тетраэтоксисилана, обладающие протонной проводимостью порядка  $10^{-3}$  См/см.

Исследована температурная зависимость протонной проводимости мембран на основе ПСК и ФБИСК в диапазоне от 30 до 80°C при относительной влажности 75% и определена энергия активации протонного переноса, которые составили 24,93 и 21,73 кДж/моль, соответственно. Энергия активации коммерческих мембран Нафион и МФ-4СК сравнима с синтезированными образцами.

Показано, что мембраны на основе гетероароматических производных сульфокислот демонстрируют более высокую обменную емкость по сравнению с Нафионом (1,84-2,70 и 0,95-1,01 мг·экв/г, соответственно).

#### *Библиографический список*

1. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров / Ю.А. Добровольский, А.В. Писарева, Л.С. Леонова, А.И. Карелин // Альтернативная энергетика и экология. - 2004. – Т.20, №12. – С.36-41.
2. Zhao T.S. Advances in Fuel Cells / T.S. Zhao, K.-D. Kreuer, T. Nguyen – Elsevier, 2007. – 499с.
3. Иванчев С.С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства. / С.С. Иванчев, С.В. Мякин // Успехи химии. - 2010. – Т.79, №2. – С.117-134.
4. Pozhidaev Y., Lebedeva O., Bochkareva S., and Sipkina E.: Hybrid Composites from Silicon Materials and Nitrogenous Heterocyclic Polybases, Adv. Sci. Lett., Vol. 19 (2013), pp.309-312.
5. Золь-гель синтез и исследование силикофосфатных и гибридных протонпроводящих нанокомпозиов / И.Н. Цветкова, О.А. Шилова, П.Ю. Гомза, К.М. Сухой // Альтернативная энергетика и экология. - 2007. - №1(45). – С.137-138.
6. ГОСТ 17552-72. Мембраны ионнообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. – Введ.16.02.72. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1972. – 10 с.

**Научное издание**

Материалы публикуются с файлов, предоставленных авторами

**«ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ»**

**Сборник научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов  
и молодых ученых  
химико-металлургического факультета**

Иркутск 2013 г.