



**Сборник научных трудов студентов,
магистрантов, аспирантов
и молодых ученых
Института высоких технологий**

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ



Иркутск 2018

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО
СЫРЬЯ**

Сборник научных трудов студентов,
магистрантов, аспирантов и молодых ученых
Института высоких технологий

ИЗДАТЕЛЬСТВО

**Иркутского национального исследовательского
Технического университета**

2018

УДК 621.9.047

Печатается по решению редакционно-издательского совета ИРНИТУ

Переработка природного и техногенного сырья: сборник научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2018. – 167 с.

Содержит материалы, посвященные вопросам и проблемам переработки природного и техногенного сырья

Ответственный редактор программист каф. АПП, ИВТ
С.А.Мельник

Печатается с файлов, предоставленных авторами

© ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», 2018

СОДЕРЖАНИЕ

С.А. Мельник, В.В. Ёлшин. К вопросу дозирования зернистых материалов в зону повышенных температур и давлений.....	6
А.А. Колодин, С.А. Мельник. Управление на основе прогнозирующей модели (model predictive control).....	9
М.К. Гузин, С.И. Половнева. Взаимодействие ПЛК 154 с сорботометром.....	15
О.З. Турсунов, В.М. Салов. АСУТП приемо-сдаточного пункта нефти на марковском месторождении (ООО «ИНК»).....	19
А.Е. Овсяков, В.В. Ёлшин. Контроль цианидов в технологических растворах.....	22
П.Р. Ершов, А.В. Ситников. Определение настроек для ПИД-регулятора теплового объекта.....	27
Л.А. Башкирова, С.И. Половнева. Особенности кориолисовых расходомеров.....	30
А.Е. Овсяков, А.А. Колодин, М.К. Гузин. Комплекс для моделирования технологических процессов и систем управления на базе микроконтроллера.....	33
С.И. Половнева, Д.Е. Боровых. Поверка термометров сопротивления с помощью автоматизированного рабочего места метролога.....	37
В.М. Харисов, С.С. Бельский. Шихта для выплавки кремния.....	40
Е.В. Кавандина, С.С. Бельский. Очистка кремния от примесей.....	44
Е.В. Кавандина, С.С. Бельский. Производство диоксида кремния.....	48
А.В. Тынин, В.В. Жмурова. Переработка феррозолотых руд.....	52
Е.В. Кавандина, С.С. Бельский. Исследование технологии производства и свойств катанки из алюминиевых сплавов серии 8xxx	55
В.И. Табаков, Н.В. Немчинова. Современная ресурсосберегающая технология получения анодной массы в металлургическом производстве.....	59
А.В. Таскина, А.А. Тютрин. Разработка методики рентгеноспектрального определения содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глиноземе.....	62
А.С. Востриков, Н.В. Немчинова. Актуальные проблемы при выливке алюминия.....	65

С.О. Агафонов, А.А. Тютрин. Исследование чистоты металла при производстве алюминиевых сплавов	69
Ю.В.Кириллова, А.А. Тютрин. Металлографический анализ литейных алюминиевых сплавов	72
А.Г. Абдусаломов, В.В. Жмурова. Современные способы переработки золотосодержащих концентратов	77
М.А. Демидов, М.Ю. Кузьмина. Получение защитных оксидных покрытий на алюминии электрохимическим методом.....	81
В.Г. Ситникова, М.Ю. Кузьмина. Возможности химического оксидирования алюминия.....	86
Х.Ё. Давлатов, В.В. Жмурова. Технология переработки упорных золото-сульфидных руд.....	90
Н.В. Евсеев, М.П. Пастухов, А.А. Тютрин. Использование пыли газоочистки в качестве сырья для выплавки кремния карботермическим способом.....	94
А.В. Евдокимов, Т.С. Минеева. Комбинированная технология переработки сульфидных золотосодержащих руд.....	98
Д.Ю. Федосеев, Т.С. Минеева. Гидрометаллургическая переработка упорной руды.....	101
Н.Д. Бадурев, Т.С. Минеева. Рудоподготовка в технологии переработки золотосодержащего сырья.....	105
Н.В. Немчинова, А.А.Попов, К.С. Бушуев. Рудное сырье для производства технического кремния.....	110
А.Е. Патрушов, Н.В. Немчинова, А.А. Тютрин, Д.Н. Чувашов. Исследование методами математического моделирования процесса восстановления железа и цинка из пылей электросталеплавильного производства	114
П.С. Гусев, А.С. Сафронов, А.В. Никаноров. Совершенствование технологии регенерации фтора из твёрдых отходов производства алюминия.....	117
А.А. Лычкина, Е.В. Янчуковская. Статистическая обработка результатов анализа ионного состава водной фазы	120
М. А. Савина, Е.В. Янчуковская. Анализ адсорбции аминов в водной среде с целью создания математической модели	123
А.В. Божко, Е.В. Янчуковская. Обработка результатов определения концентраций высших аминов методом математического моделирования	125

И.О. Дошлов, И.А. Ушаков, И.К. Баторова, В.А. Кузнецова. Анализ нефтяных и каменноугольных пеков методами ямр спектроскопии ¹H и ¹³C.....	128
Е.В. Карасёв, О.В. Белозерова, Н.Г. Дианова. Железосодержащая полиакриловая кислота, ее применение и пути модернизации технологии получения.....	132
И.О. Дошлов. Нефтяной пек для производства качественной анодной массы методом каталитического жидкофазного окислительного крекинга.....	135
С.А. Уханев, Д.В. Медведев, А.Ю. Сотников, Г.В. Боженков, Е.В. Рудякова. Проблемы и методы отработанных масел.....	141
Н.С. Филиппов, Д.В. Медведев, М.А. Бабанина, Г.В. Боженков, Е.В. Рудякова. Проблемы и методы переработки нефтешламов.....	143
Нгуен Тхи Тху Суан, В.В. Новокшонов, Н.С. Шаглаева, Т.А. Подгорбунская. Синтез производных циклодекстрина.....	147
К.П. Шлапак, Н.С. Шаглаева, Т.А. Подгорбунская. Использование вторичных энергетических ресурсов установки каталитического крекинга ГК-3.....	149
Д.О. Арентов, Т.А. Подгорбунская. Способ интенсификации процесса очистки газов от кислых примесей в объекте 300/301 АО «АНХК»...	151
А.Г. Серганов, Ю.А. Айзина. Уменьшение расхода топлива на установках атмосферной трубчатки.....	156
М.С. Ковалев, М.В. Сулицкая. Композиционные материалы и их применение в авиастроении.....	159
Е.И. Кузора, И.О. Дошлов, Т.А. Подгорбунская, М.В. Сулицкая. Подбор качественного нефтяного сырья для замедленного коксования при производстве алюминия и карбида кремния.....	163

Кафедра автоматизации производственных процессов

УДК: 669.213.3

К ВОПРОСУ ДОЗИРОВАНИЯ ЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЗОНУ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

С.А.Мельник¹, В.В.Ёлшин²

¹ магистрант гр. ПИМ-17-1, ИВТ, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск, e-mail: ic-energo@ya.ru

² д.т.н., профессор, зав. кафедрой АПП ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск, e-mail: dean_zvf@istu.edu

Транспортировка сыпучих материалов является неотъемлемым технологической операцией многих производственных процессов, в том числе к ним относятся переработка природного и техногенного сырья. На выбор способа и устройства для транспортирования сыпучих материалов существенное влияние оказывают физико-механические свойства груза (крупность, объемная плотность, подвижность и т.д.) и условия транспортировки.

В процессах переработки рудного и техногенного сырья современной золотоизвлекательной промышленности широкое распространение получила технология автоклавной десорбции золота из активных углей [1,2]. Суть процесса заключается в следующем, золотосодержащий активный уголь загружается в десорбер, далее после герметизации рабочей камеры аппарата, через зажатый слой сорбента пропускается щелочной раствор. Процесс ведется периодически при давлении 1 МПа и температуре 170-175⁰С, такие условия позволяют добиться высокой степени и скорости извлечения ценных компонентов. Проблема сокращения продолжительности технологического процесса в производственных условиях за счёт автоматизации и организации непрерывности процесса десорбции до настоящего времени не была решена.

Проведённый анализ устройств дозирования зернистых материалов в зону повышенного давления[3] показал, что наиболее перспективной для повышения производительности и автоматизации процесса десорбции является схема дозирующего устройства на базе клапанных питателей разделяющих поток зернистого материала на отдельные порции равные объему шлюза. Такая схема дозирования позволяет обеспечить необходимую герметичность при загрузке и выгрузке сыпучего материала в условиях повышенного давления, а также регулировать производительность аппарата.

Авторами была предложена новая конструкция аппарата для обработки зернистого материала жидкостью. Дозатор аппарата по патенту

[4] представленный на рисунке 1 позволяет производить непрерывную обработку зернистых материалов в условиях повышенных температур и давлений.

Вариант схемы дозирующего устройства зернистого материала на базе клапанного питателя представлен на рис. 1. Устройство состоит из бункера 1, шлюза 3, питателей 2 и 4 приводов 5 и 7, системы управления 6. Принцип работы дозирующего устройства следующий: при открытии питателя 2 приводом 7 зернистый материал 8 из бункера 1 засыпается в шлюз 3. После загрузки шлюза 3 питатель 2 закрывается и открывается питатель 4 для осуществления выгрузки материала. Производительность дозирующего устройства регулируется путем изменения объема шлюза и количеством дозировок.

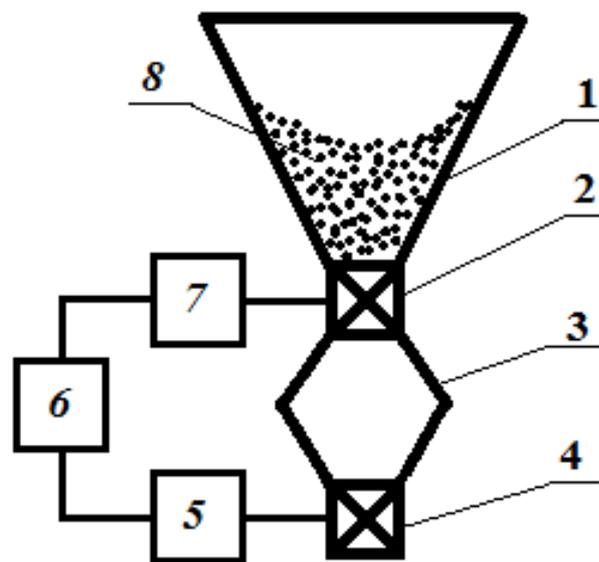


Рисунок 1 - Схема шлюзового дозирующего устройства непрерывно-периодического принципа действия

Из бункера 1 зернистый материал через открытый клапан 2 (при закрытом клапане 4) заполняет шлюз 3, после чего клапан 2 закрывается. При открытом клапане 4 зернистый материал из шлюза 3 через патрубок 5 поступает в рабочую камеру, дополняя её до уровня нижнего конца патрубка 5. В рабочей камере 6 непрерывно реализуется технологический процесс обработки зернистого материала.

Для рационального построения автоматических дозаторов непрерывного действия необходимо выявить основные закономерности процесса дозирования, которые позволяют составить физическое и математическое описание объекта. Определение этих закономерностей возможно на основании анализа характеристик материалов и рабочих органов дозаторов (РОД) и взаимодействия между ними.

В общем случае РОД имеют элементы изменяющие проходное сечение и скорость потока, что в первом приближении изменяет объемную производительность по формуле[5]:

$$Q = Sv_{cp}, \quad (1)$$

Где S – площадь сечения проходного отверстия; v_{cp} – средняя скорость движения материала.

Предложенная конструкция шлюзового дозирующего устройства снабжена питателем со свободным падением материала [3]. Материал 8 из бункера 1 при выдвижении шибера 2 приводом 7 высыпается из открытого отверстия. Площадь сечения проходного отверстия является величиной переменной и регулируется степенью открытия РОД. В зависимости от конструкции питателя отверстие может иметь полнопроходное сечение, как например у шиберного (рис.2, б) и шарового (рис.2, а) либо не полнопроходное у поворотного-дискового (рис.2, в) затвора.

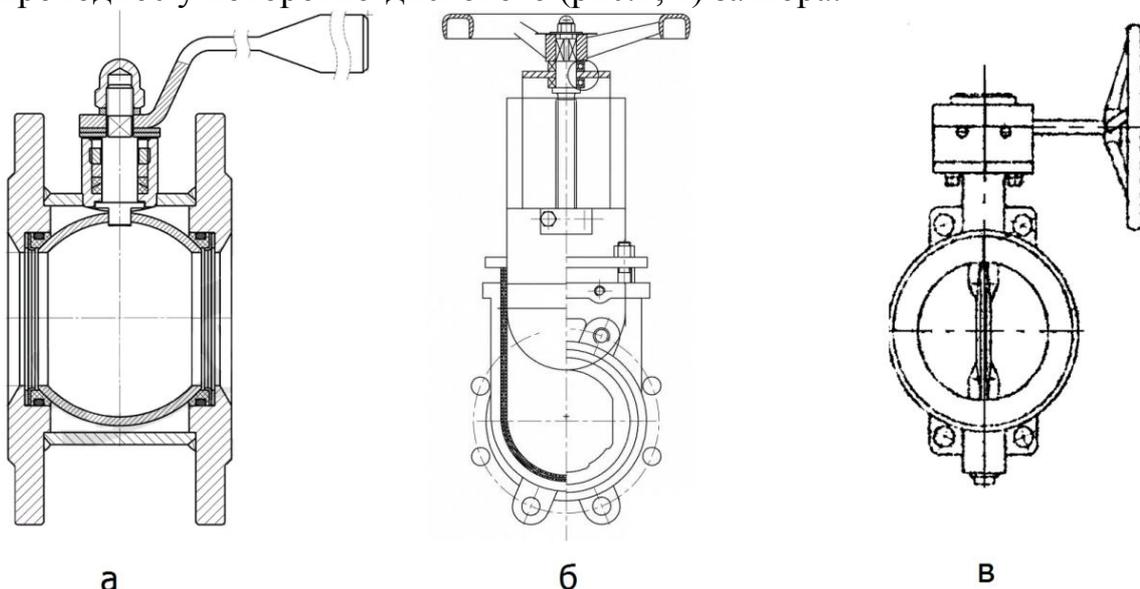


Рисунок 2 - Конструкции затворов: а – шаровый, б – шиберный, в – поворотного-дисковый

Скорость движения материала при свободном падении зависит от его физических свойств (свойства поверхности частиц, размера, формы, плотности и т.д.) и среды, в которой он перемещается. Активный уголь в бункере находится в жидкости, что в свою очередь непосредственно влияет на скорость выгрузки. Приблизительно скорость перемещения угля в жидкости может быть определена экспериментально.

Основным требованием, предъявляемым к бункерному оборудованию, является соблюдение условий равномерного истечения сыпучего материала без образования устойчивых сводов и оседания материала на его стенках.

На образование сводов в зернистых материалах влияют: пролет свода, угол наклона днища, диаметр выпускного отверстия, физико-механические свойства сыпучего материала.

Чтобы обеспечить беспрепятственное истечение сыпучего материала из бункера, его выпускное отверстие должно быть больше, чем сводообразующее. Предельный диаметр может быть определен эмпирически:

$$d_{\text{пр}} = Ae^{ba}, \quad (2)$$

где A и b – постоянные ($A=4,63$; $b=0,244$); a – наибольший размер средней частицы сыпучей массы, мм; e – основание натурального логарифма.

Так для угля с размером зерна $a=5$ мм предельный диаметр составляет $d_{\text{пр}}=15,68$.

Представленная конструкция дозирующего устройства позволяет обеспечить необходимую герметичность при загрузке и выгрузке сыпучего материала в условиях повышенных давления и температур, полученные данные могут быть использованы при моделировании и конструировании дозирующих устройств машин транспорта сыпучих материалов.

Библиографический список

1. Ёлшин В.В., Мельник С.А. Современное состояние и перспективы развития технологии десорбции золота из насыщенных активированных углей./ *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. 2014. № 9-10. с. 114-118.
2. Пат. №2638466, изобретение, Российская федерация. Способ и линия извлечения благородных металлов по угольно-сорбционной технологии/ Ёлшин В.В., Кольцов В.П., Мельник С.А. Оpubл. 13.12.2017. Бюл. №35.
3. Ёлшин В.В., Мельник С.А. Анализ устройств дозирования зернистых материалов в зону повышенного давления./ *Современные технологии. Системный анализ. Моделирование*. 2017. № 3 (55). С. 53-59.
4. Пат. №168135, Российская федерация. Аппарат для обработки зернистого материала жидкостью / Ёлшин В.В., Мельник С.А., Кольцов В.П., Колодин А.А. Оpubл. 18.01.2017. Бюл. №3
5. Рогинский Г.А. Дозирование сыпучих материалов. – М.: Химия. 2008. 176с.

УДК 669.213.3

УПРАВЛЕНИЕ НА ОСНОВЕ ПРОГНОЗИРУЮЩЕЙ МОДЕЛИ (MODEL PREDICTIVE CONTROL)

А.А. Колодин¹, С.А. Мельник²

¹ старший преподаватель кафедры «Автоматизация производственных процессов», ФГБОУ ВО ИРНИТУ, e-mail: kolodin@istu.edu

² магистрант гр. ПИМ-17-1, ИВТ, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», e-mail: ic-energo@ya.ru

В современной промышленности наибольшее распространение получили системы управления на базе пропорционального интегрально-дифференциального контроллера, или проще говоря – ПИД (PID)-контроллера. На долю ПИД-регуляторов приходится более 80% всех задач управления с обратной связью[1]. ПИД-регулирование – не всегда способно обеспечить достаточное качество управления нелинейными, слабо определенными, многосвязными объектами.

Тем не менее, для таких регуляторов разработаны автоматические настройки: по средством распознавания образов (Циглера-Николса) или передаточной функции, полученной из кривой реакции объекта на воздействие. Это гораздо эффективнее, чем поиск коэффициентов в «ручную». Однако структура ПИД не очень эффективна для процессов, имеющих большое время запаздывания.

Существуют и другие методы самонастраивающихся регуляторов, такие как «Минимум дисперсии» (MV), «Предиктор смита», «Обобщенная минимальная дисперсия» (GMV) и другие. Как бы хорошо они не решали задачи самонастройки, главная проблема всё же остаётся – плохое качество регулирования с большим временем запаздывания.

Однако использование GMV приводило к минимизации квадратичной функции для процессов с задержкой по времени и неучтенными параметрами. Некоторые модификаций метода GMV в конечном итоге привели к разработке управления на основе прогнозирующей модели (Model Predictive Control – MPC), которая получила широкое признание в промышленности. MPC привлекла многих исследователей благодаря лучшей производительности и качеству управления процессами по сравнению с традиционными методами управления [2][3].

Этот подход начал развиваться в начале 60-х годов для управления процессами и оборудованием в нефтехимическом и энергетическом производстве, для которых применение традиционных методов синтеза было крайне затруднено в связи с исключительной сложностью их математических моделей.

Основными преимуществами MPC перед структурированными ПИД регуляторами являются его способность справляться с ограничениями, не минимально фазовыми процессами, изменениями параметров системы (робастное управление) и его простая применимость к большим многопараметрическим процессам [4][5].

Метод управления на основе прогнозирующей модели (MPC), также известен как метод управления с отступающим горизонтом или управления со скользящим горизонтом (рисунок 1). В нём используется

ряд методов управления, использующих явную динамическую модель процесса для прогнозирования влияния будущих реакций управляемых (регулируемых) переменных на выходе и управляющий сигнал, полученный путем минимизации целевой функции управления [6]. Иными словами алгоритмы MPC используют численную оптимизацию для нахождения оптимального управления на некотором временном горизонте в будущем, основываясь на модели процесса [7]. Качество управления регулятора зависит от того, насколько хорошо динамика системы описывается моделью, используемой для проектирования регулятора [8].

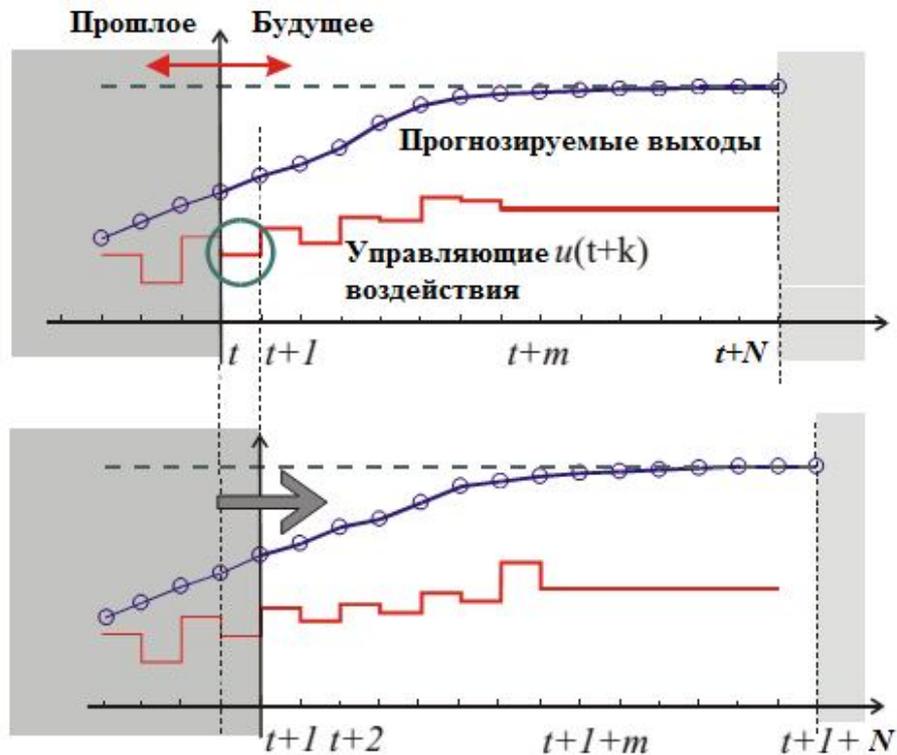


Рисунок 1 - MPC, метод управления с отступающим горизонтом или управления со скользящим горизонтом

Основным достоинством MPC метода, определяющим его успешное использование в практике построения и эксплуатации систем управления, служит относительная простота базовой схемы формирования обратной связи, сочетающаяся с высокими адаптивными свойствами. Последнее обстоятельство позволяет управлять многомерными и многосвязными объектами со сложной структурой, оптимизировать процессы в режиме реального времени в рамках ограничений на управляющие и управляемые переменные, учитывать неопределенности в задании объектов и возмущений. Кроме того, возможен учет изменений критериев качества в ходе процесса и отказ датчиков системы измерения.

Стратегия управления на основе прогнозирующей модели (MPC) представлена на рисунке 2.

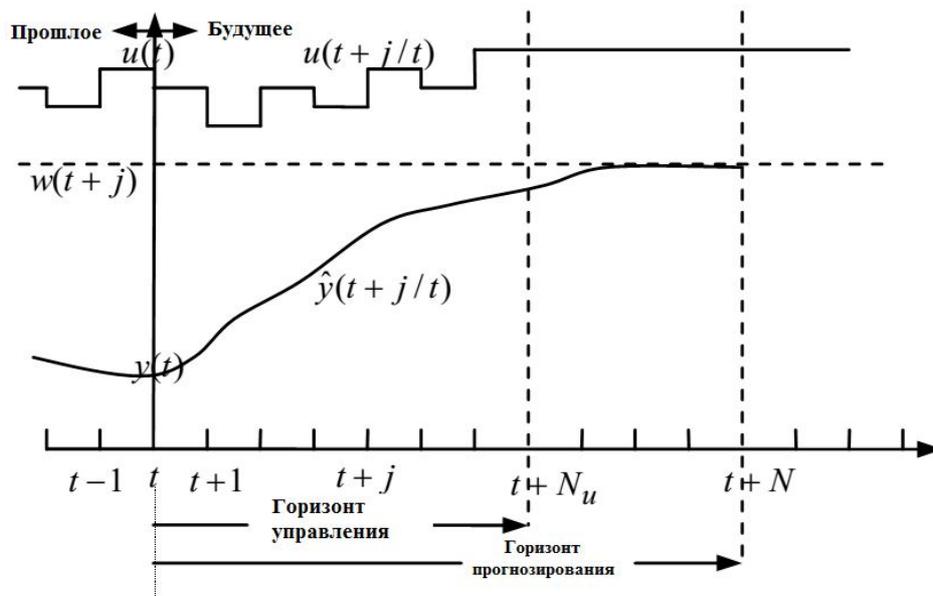


Рисунок 2 - Скользящий горизонт и стратегия MPC

1. По модели процесса вычисляются прогнозируемые будущие выходы) $\hat{y}(t+j | t)$, $j=1, \dots, N-1$ для горизонта прогнозирования (N) в каждый момент времени t . Они зависят от известных значений до момента t (прошлых входов и выходов), включая текущий выход (начальное условие) $y(t)$ и от будущих рассчитанных управляющих сигналов $u(t+j|t)$ $j=0, \dots, N-1$.

2. Для оптимизации критерия вычисляется последовательность будущих управляющих сигналов. Управляющее воздействие чаще всего включается в критерий оптимальности.

3. В систему управления процессом посылается только текущий управляющий сигнал $u(t|t)$. Далее в следующий момент времени выборки измеряется $y(t+1)$, повторяется шаг 1 и все последовательности обновляются.

Таким образом, $u(t+1|t+1)$ вычисляется с использованием принципа скользящего горизонта.

Пример – управление движением автомобиля. Водитель наблюдает через лобовое стекло автомобиля свою будущую траекторию движения на некотором конечном горизонте управления и, принимая во внимание характеристики автомобиля (мысленная модель автомобиля), решает, какие управляющие действия (ускорение, тормоз и рулевое управление) необходимо предпринять, чтобы следовать желаемой траектории. Траектория может быть построена для объезда препятствий, осуществления манёвров, парковки и т.д. для обеспечения непрерывного следования по маршруту, без ухабов и опасных манёвров.

В каждый момент времени выполняются только первые управляющие действия, и процедура снова повторяется для следующих управляющих решений в виде отступающего горизонта. Обратите

внимание, что при использовании классических схем управления, таких как PID-регуляторы, управляющие действия выполняются на основе прошлых ошибок (отклонений), это как если бы вождение автомобиля осуществлялось только с помощью зеркала заднего вида. Иными словами, например, только попав на кочку – водитель предпринимает действия для её объезда.

В MPC для анализа поведения системы используются модели процессов линейного или нелинейного типа. Будущие значения управляющих переменных определяются минимизацией предсказанной ошибки или целевой функции. Общая форма целевой функции может быть записана следующим образом:

$$J = \sum_{i=1}^N w_{x_i} (r_i - x_i)^2 + \sum_{i=1}^N w_{u_i} \Delta u_i^2$$

Где: x_i = i -ый контролируемый параметр (например, измеренная температура), r_i = i -ый задающий параметр (например, заданная температура), u_i = i -ый управляющий параметр (например, задание локальному регулятору), w_{x_i} = весовой коэффициент, отражающий относительную важность x_i , w_{u_i} = весовой коэффициент, устраняющий относительно большие изменения в u_i

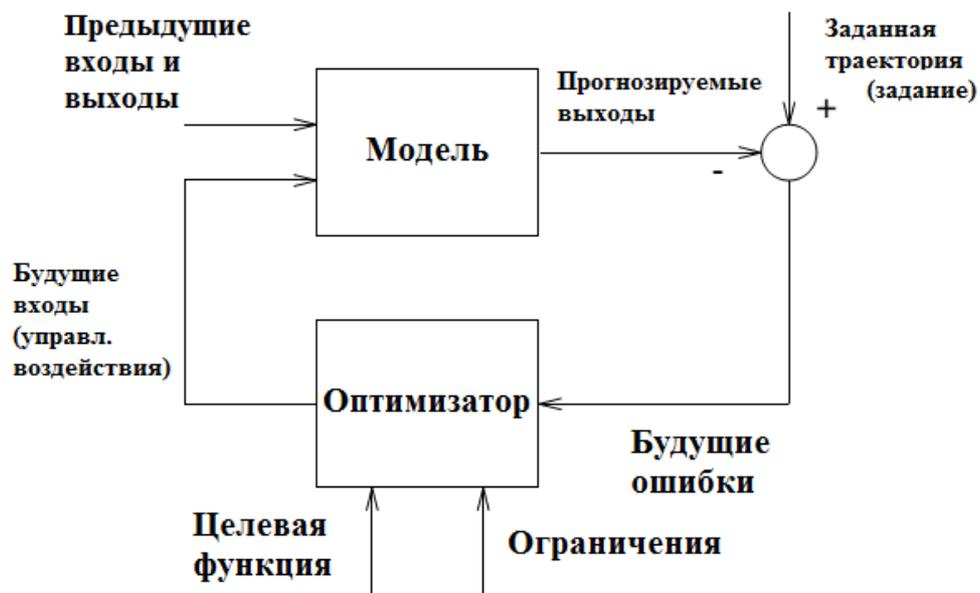


Рисунок 3 - Структур метода MPC

MPC описывает подход к проектированию управления, а не конкретный алгоритм (рисунок 3). Пользователь должен сам

интерпретировать подход для создания алгоритма, подходящего для его собственных нужд[9].

Что необходимо для реализации управления на основе прогнозирующей модели:

- Модель системы с дискретным временем
- Наблюдатель состояния
- Постановка задачи оптимизации
- Решение задачи оптимизации
- Убедиться, что система с замкнутым контуром работает должным образом (во избежание неосуществимости / стабильности)
- Убедиться, что он работает в режиме реального времени и имеет возможность кодирования для встраиваемых платформ.

Библиографический список

1. K. S. Holkar, L. M. Waghmare, An Overview of Model Predictive Control / International Journal of Control and Automation International Journal of Control and Automation Vol. 3 No. 4, December, 2010

2. P.D.Roberts, “A Brief Overview of Model Predictive Control”, The Institution of Electrical Engineers, Savoy Place, London, UK, 1999.

3. Eduardo F. Camacho, Carlos Bordons, Model Predictive Control , Springer publication, London, 2007.

4. Richalet J, “Industrial applications of model based predictive control,” Automatica, Vol. 29, 1993, pp. 1251–74.

5. M.Abu-Ayyad, R. Dubay, “Real-time comparison of a number of predictive controllers”, ISA Transactions, Vol. 46, 2007, pp. 411–418.

6. K.S.Holkar, L.M.Waghmare, “Discrete Model Predictive Control for DC drive Using Orthonormal Basis function”, UKACC International Conference on CONTROL, Coventry, UK, 2010, pp. 435-440.

7. Колодин А.А. Применение метода управления на основе прогнозирующих моделей на примере процесса растворения золота при измельчении / Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов.- Иркутск: 2018, с.108 – 110.

8. Swati Mohanty, “Artificial neural network based system identification and model predictive control of a flotation column” Journal of Process Control, Vol. 19, 2009, pp. 991–999.

9. Kolodin A.A., Elshin V.V. The predictive control system of gold dissolution by grinding gold ore / Journal of Engineering and Applied Sciences. - Year: 2018 | Volume: 13 | Issue: 7 SI | Page No.: 5565-5569/ DOI: 10.3923/jeasci.2018.5565.5569 [14] S. Joe Qin, Thomas A. Badgwell, “A survey of industrial model predictive control technology”, Control Engineering Practice, Vol. 11, 2003, pp. 733–764.

УДК 54.051

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛК 154 С СОРБТОМЕТРОМ

М.К. Гузин¹, С.И. Половнева²

¹ студент гр.АТбп-16-1, ИРНИТУ, e-mail: maks-guzin@mail.ru

² к.т.н., доцент каф. автоматизации производственных процессов, ИРНИТУ, e-mail: polovneva_si@mail.ru

Сегодня актуальны поиски автоматизированного измерительного устройства, пригодного для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов, простого в эксплуатации, с высокой скоростью протекания процесса и позволяющего удешевить измерения [1].

Мерой является молекула адсорбата, осаждающаяся (сорбирующаяся) на измеряемой поверхности. Количество адсорбированного пара или газа определяется при помощи детектора по теплопроводности (ДТП).

В данном приборе используется детектор по теплопроводности. По сравнению с другими методами газовой адсорбции, этот метод хорошо позволяет измерить поверхность в диапазоне от 0,1 до 2000 м²/г с относительной погрешности 2-5% [2].

Актуальность данной работы заключается в том, что удельная поверхность и пористость материалов подлежит обязательному контролю, как показатель качества продукции, а также как технологический параметр при управлении процессом.

Преимущество данного прибора заключается в следующем:

- сокращение времени измерения в 3-4 раза;
- исключение ручных операций переноса адсорбера;
- отказ от применения дорогих инертных газов и опасного сжиженного газа в качестве хладагента;
- низкая себестоимость анализа (ниже в 5 раз);
- удобная конструкция;
- простота использования.

Область применения [3]:

- Химическая и горно-обогатительная отрасли промышленности;
- Производство катализаторов;
- Производство сорбентов;
- Производство керамики;
- Производство композитов.

Структурная схема сорботметра представлена на рисунке 1.

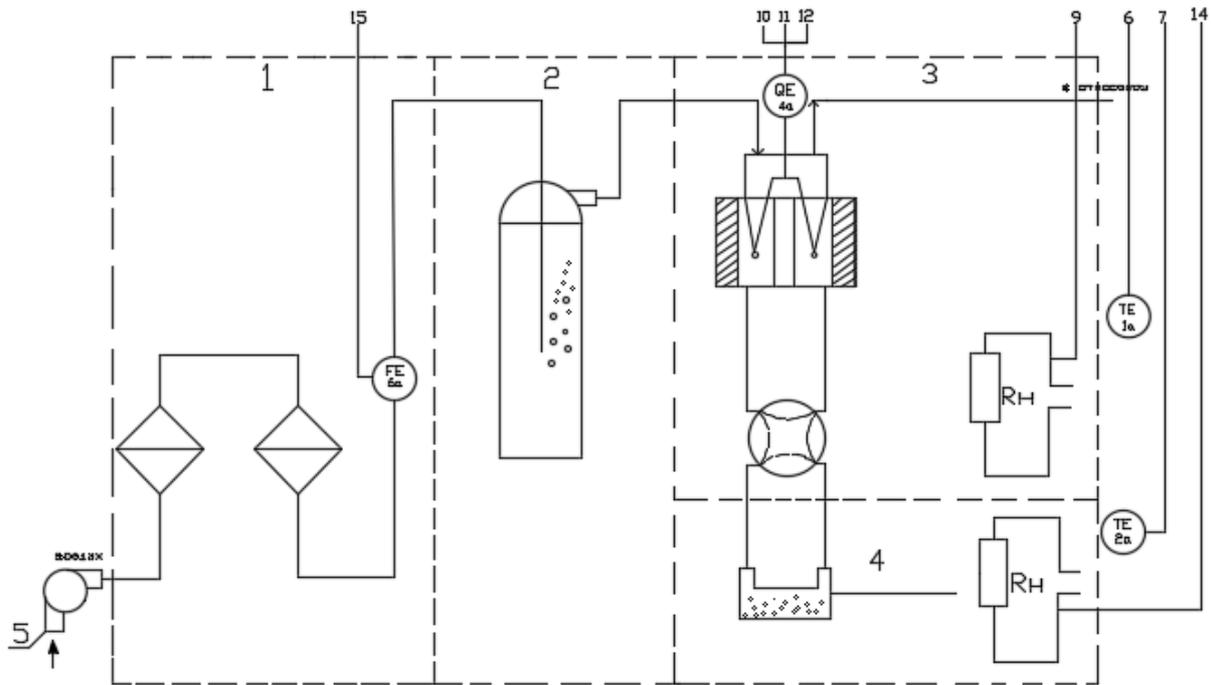


Рисунок 1 – Структурная схема собротметра

Чтобы подключить ПЛК 154 к собротметру, нужно его сначала настроить через ПК. Настройка происходит в среде CoDeSys. CoDeSys предоставляет программисту удобную среду для программирования контроллеров на языках стандарта МЭК 61131-3. Используемые редакторы и отладочные средства базируются на широко известных и хорошо себя зарекомендовавших принципах, знакомых по другим популярным средам профессионального программирования (такие, как Visual C++).

Проблема заключается в расширении, то есть появилась необходимость в ПЛК 154 из-за нехватки входов и выходов, для подключения всех основных приборов.

Программа для реализации ПИД закона производится в CodeSys на языке SFC показана на рисунках 2,3,4.

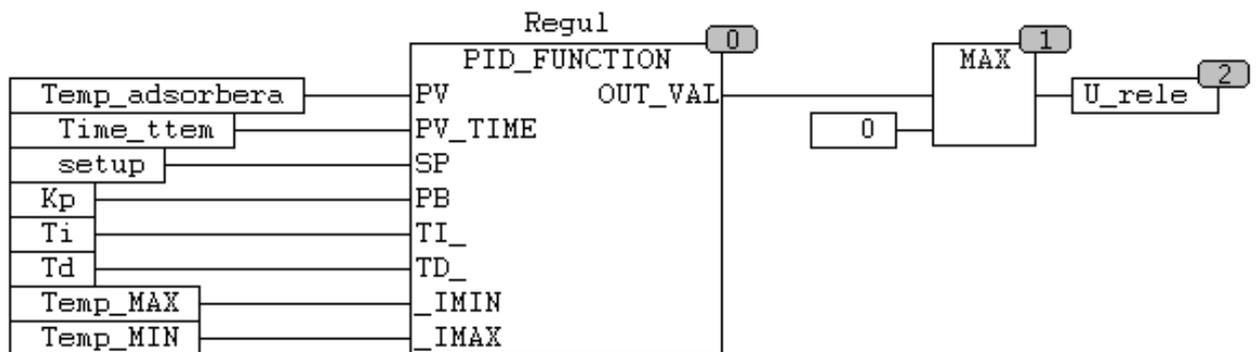


Рисунок 2 – Программа ПИД-регулятора в программной среде CoDeSys

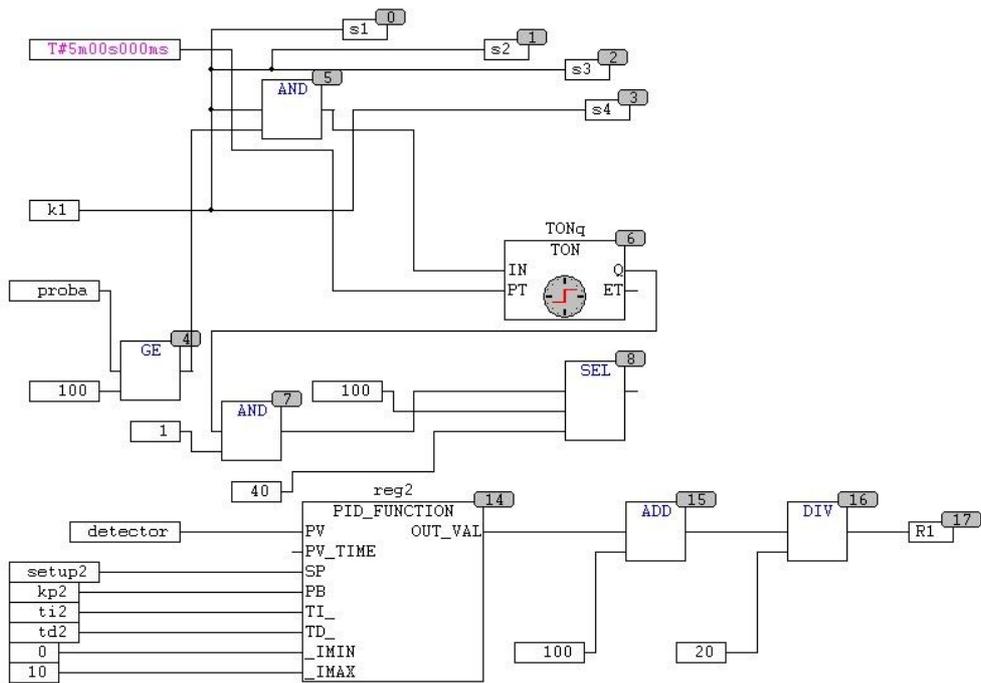


Рисунок 3 – Программа по выбору уставки адсорбера и регулированию температуры детектора

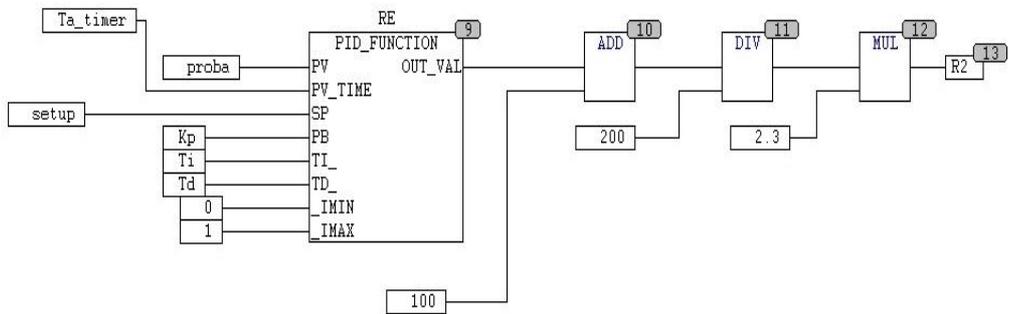


Рисунок 4 – Программа регулирования температуры адсорбера

Обозначения, которые присутствуют на схемах:

- K1 – включение программы;
- S1 – дискретный выход 1;
- S2 – дискретный выход 2;
- S3 – дискретный выход 3;
- S4 – дискретный выход 4;
- proba – температура адсорбера;
- detector – температура детектора;
- setup1 – уставка температуры адсорбера;
- setup2 – уставка температуры детектора;
- Kp – коэффициент пропорциональности для регулятора № 1;

- T_i – время изодрома для регулятора № 1;
- T_d – время предворения для регулятора № 1;
- K_p2 – коэффициент пропорциональности для регулятора № 2;
- T_{i2} – время изодрома для регулятора № 2;
- T_{d2} – время предворения для регулятора № 2;
- RE – регулятор температуры адсорбера;
- reg2 - регулятор температуры детектора;
- R1 - аналоговый выход 3;
- R2 – аналоговый выход 1.

Структурная схема ПЛК 154 подключенный к собтометру показан на рисунке 5.

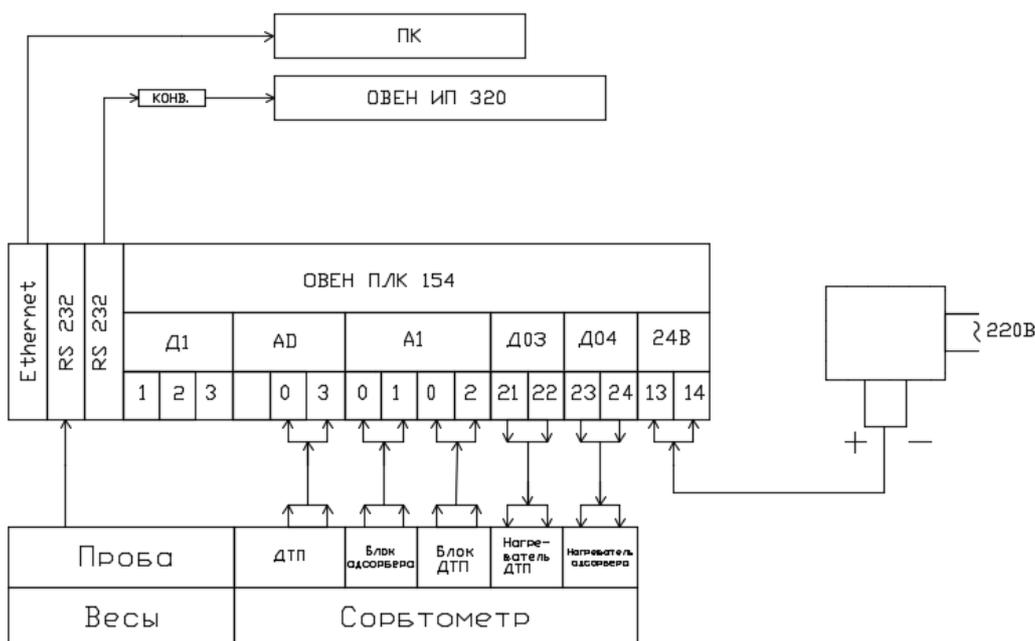


Рисунок 5 – Структурная схема ПЛК 154 подключенный к сорбтометру

ПЛК-154 обеспечивает термостатный режим, то есть поддерживает температуру на заданном уровне. Так же происходит расчет удельной поверхности, вся информация подается в ПК, которая впоследствии обрабатывается, происходит расчет параметров, архивация и создание отчета на основе полученных данных.

Библиографический список

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.-310 с.: ил.
2. Половнева С.И. Способ определения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов и устройство для его осуществления Патент РФ на изобретение №2376582 от 20.12.2009
3. Кисилёв А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М. Высш. Шк., 1986.- 360с.

УДК 622.695.2

**АСУТП ПРИЕМО-СДАТОЧНОГО ПУНКТА НЕФТИ НА
МАРКОВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ (ООО «ИНК»)**

О.З. Турсунов¹, В.М. Салов²

¹аспирант гр. аАТП-18-1, ИРНТУ, e-mail: aspireone121@gmail.com

²профессор кафедры АПП, ИРНТУ, salov_valiriy@mail.ru

Перед современным комплексом нефтедобычи сегодня стоит ряд задач, решения которых направлены на улучшение технико-экономических показателей ведения процесса добычи, хранения, а также транспортировки углеводородного сырья. Проблема сохранности передаваемой нефти и нефтепродуктов является достаточно острой как для сдающей, так и принимающей стороны, так как это напрямую влияет на объем продаж и себестоимость нефти. В связи с этим возникает необходимость модернизации автоматизированной системы оперативного учета и контроля качества нефти на приемо-сдаточных пунктах (ПСП) нефтедобычи [1].

Решением данного вопроса может служить внедрение или модернизация комплексных систем, которые способны обеспечить интеграцию обрабатываемых данных в среду оперативного контроля и управления в реальном времени. Это повысит возможность получать полную картину ведения процесса, необходимую для принятия решений.

Наглядным примером реализации данного решения является АСУТП приемо-сдаточного пункта нефти Марковского месторождения нефтедобывающей компании ООО «ИНК». Модернизация проводилась с целью обеспечения наибольшей точности массовых показателей, а как следствие и уменьшения экономических затрат при функционировании работы магистрального трубопровода и ведении учетных операций на ПСП «Марковское» между ООО «ИНК» и АО «Транснефть-Восток».

Для достижения вышеописанных целей нами было предложено рассмотреть в качестве объектов модернизации систему измерения количества и показателей качества нефти (СИКН), а именно блок измерения показателей качества (БИК), также создание поверочной установки (ПУ).

Техническая модернизация ПСП месторождения Марковское была вынуждена и производится в связи:

- С увеличением производительности СИКН ПСП «Марковское» (увеличение производительности СИКН достигается путем замены существующего ТПУ на компакт-прувер, обеспечивающий поверку СРМ);
- С дополнительным оснащением БИК СИКН поточными вискозиметрами.

Данное решение позволит получать достоверную информацию с технологического объекта, а также обеспечит оперативный контроль и управление СИКН ПСП «Марковское», что, в свою очередь, улучшит эффективность принятия решений по управлению технологическим процессом. Также модернизация обеспечит повышение безопасности производственного процесса, а дооснащение объекта поверочной установкой уменьшит простой оборудования.[2]

Основные функции системы модернизации будут заключаться:

- Реализации защиты и своевременной блокировки технологического оборудования;
- В возможности автоматического регулирования физико-химических параметров технологического процесса;
- Дистанционное управление технологическим процессом или по месту;
- Обеспечение в реальном времени архива технологической информации и последующей возможности анализа и предоставление итоговых отчетов.

Структура модернизации АСУТП имеет иерархическую систему, которая представлена тремя основными уровнями (рис.1):

1. Первичные средства автоматизации: измерительные датчики и преобразователи, приборы местного контроля, а также вторичные приборы и исполнительные механизмы/устройства;
2. Программно-аппаратные средства;
3. Средства дистанционного контроля ведения технологического процесса ПСП «Марковское».

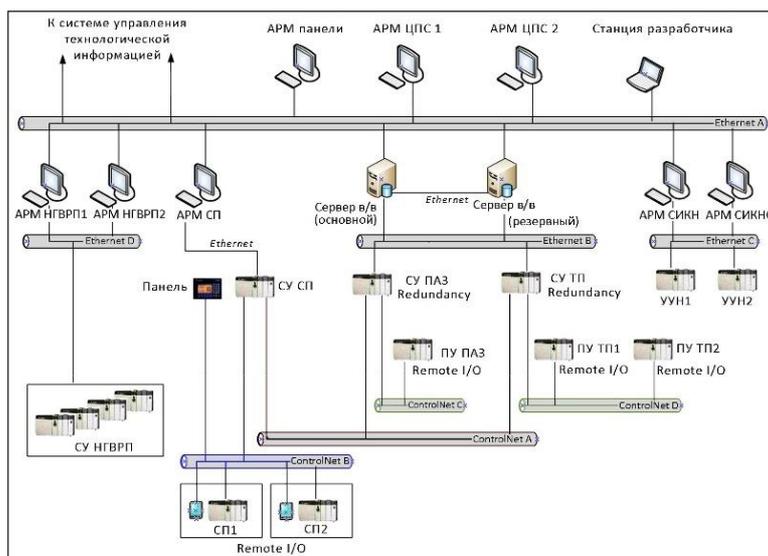


Рисунок 1 – Структура модернизации АСУТП ПСП «Марковское»

Техническое решение заключается в создании распределенной архитектуре поверочной установки. Корзины, имеющие модули ввода и вывода, установлены не в одном, в нескольких шкафах ПУ. Также на

моделях ввода и вывода предусматривается технология резервирования платформ, что обеспечивает бесперебойность технологического процесса ПСП. Если резервный сервер теряет связь с основным, он автоматически начинает исполнять его функции (рис. 2), что для истории сервера происходит незаметно.[3]

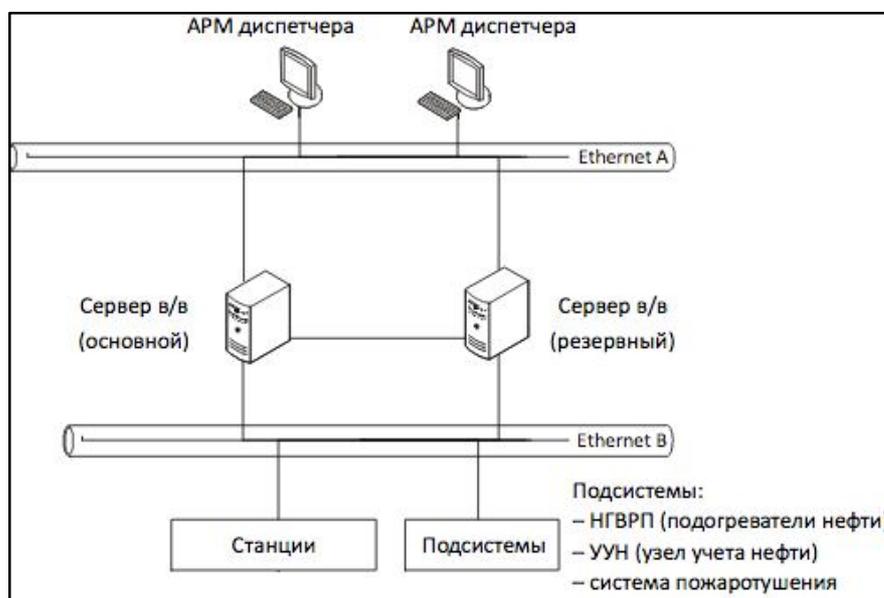


Рисунок 2 – Структура программно-технического комплекса

Для того, чтобы говорить об эффективности предлагаемой нами модернизации, был рассчитан экономический эффект. В связи с модернизацией СИНК ПСП «Марковское» и оснащением поверочной установкой уменьшается количество неучтенной нефти и, как следствие, в бюджет компании будут поступать дополнительные денежные средства.

Разработанное решение удовлетворяет современным требованиям к системе автоматизации, а также имеет возможность расширения и дальнейшей модернизации, в соответствии с постоянно ужесточающимися требованиями и технологическими возможностями.

Библиографический список

1. Громаков Е.И., Проектирование автоматизированных систем: учебно-методическое пособие: Томский политехнический университет. – Томск, 2009;
2. Ключев А.С., Глазов Б.В., Дубровский А.Х., Ключев А.А.; под ред. А.С. Ключева. Проектирование систем автоматизации технологических процессов: справочное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1990 – 464 с.
3. Комиссарчик В.Ф. Автоматическое регулирование процессов: учебное пособие. Тверь 2001. – 247 с.

А.Е.Овсяков¹, В.В. Ёлшин²

¹ магистрант гр. ПСУМ 17-1 ФГБОУ ВО ИрННТУ, e-mail: a-ovsyukov@rambler.ru

² д.т.н., зав.кафедрой АПП ИрННТУ

Цианид является достаточно распространенным веществом для химической промышленности из-за его простого состава, а так же легкости с которой он реагирует с другими веществами.

Горнодобывающая промышленность[1], и в частности золотодобывающая промышленность, использует цианид в своих производственных процессах на протяжении многих десятилетий. В то время как цианид обычно воспринимается как смертельно опасное вещество, на самом деле, это широко используемый химикат, который имеет большое значение для современного мира. Ключом к ее безопасному использованию является внедрение рациональных методов контроля и управления.

Более миллиона тонн цианида, что составляет около 80% от общего объема производства, ежегодно используются в производстве органических химических веществ, таких как нитрил, нейлон и акриловые пластмассы. Другие промышленные применения включают гальваническое производство, металлообработку, закалка стали, фотопроизводство, производство синтетических каучуков, сельском хозяйстве, фармацевтики, хирургия. Оставшиеся 20% производства цианида используются для производства цианида натрия, твердой формы цианида, которая относительно проста и безопасна в обращении. Из них 90% (т. е. 18% от общего объема производства) используется в горнодобывающей промышленности по всему миру, в основном, для извлечения золота.

Цианид является одним из немногих химических реагентов, которые растворяют золото в воде. Цианид используется в добыче металла с 1887 года и в настоящее время безопасно используется в золотодобыче по всему миру. Золотодобывающие предприятия используют очень разбавленные растворы цианида натрия, обычно в диапазоне 0.01% - 0.05% цианида.

Хотя цианид является одним из основных факторов, если не основным фактором растворения золота, его нельзя рассматривать изолированно, особенно в отношении взаимосвязи между цианидом и кислородом, в соответствии с уравнением растворения золота[2]. Следовательно, для того чтобы контролировать добавление цианида, необходимо знание концентрации кислород.

Согласно [3,4]цианид может существовать в нескольких формах в растворах ЗИФ (таблица 1):

- Свободные цианиды: ион CN^- и HCN . Это самая токсичная форма.
- WAD (Weak Acid Dissociable – диссоциирующие слабокислотные). Это умеренно стабильные комплексы, таких металлов как Zn, Cd, Cu, Ni и Ag, а также свободный цианид. Эти комплексы цианидов металла диссоциируют при умеренном pH 4,5с образованием свободного цианида. Следует отметить, что термин WAD-цианиды относится к сумме WAD и свободного цианида.
- SAD (Strong Acid Dissociable – диссоциирующие сильнокислотные). Это достаточно стабильные комплексы таких металлов как Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co, Au, Pt и Pd (Pd иногда классифицируется как WAD).Эти комплексы очень устойчивы даже в слабокислой среде. Так же могут разложиться до свободного цианида под воздействием прямого ультрафиолетового света в водных растворах.
- Другие соединения, связанные с цианидом, такие как тиоцианаты (SCN^-) и цианаты (OCN^-). Тиоцианат примерно на два порядка менее токсичен, чем свободный цианид.

Таблица 1 - Классификация цианидов

CN^-, HCN	Zn	Cd	Cu	Ni	Ag	Fe^{2+}, Fe^{3+}	Co, Au, Pt, Pd	SCN^-	CNO^-
Свободный цианид									
Цианид определяющийся титрованием									
WAD цианиды									
SAD цианиды									
Общий цианид									
Общий цианид + SCN^-									
Продукты разложения									

Концентрация WAD-цианидов всегда больше или равна концентрациям свободных цианидов[4].

Обычно производят общий анализ цианида или анализ цианида WAD (WAD-weak acid dissociable metal-cyanide complexes - металл-цианидные комплексы, диссоциирующие, как слабые кислоты). Первый используется для определения общего цианида в растворах, включая свободный цианид и связанные с металлом цианиды, такие как более стабильные, нетоксичные цианиды железа.

Организация мониторинга концентрации цианистых солей во всём технологическом цикле, включая растворы для выщелачивания, растворы до и после адсорбционного извлечения, сбросные воды, - помогает снизить

расход цианидов без ущерба для эффективного извлечения драгоценных металлов[5]. Точное измерения концентрации цианидов может лежать в основе систем автоматического дозирования/подачи цианидов в чаны выщелачивания и снижения концентрации цианидов в "хвостах" производства. Кроме того, определение WAD-цианидов, дает нам информацию о количестве извлеченного в раствор металла - для дальнейшей оптимизации процесса цианистого выщелачивания.

Концентрация WAD-цианидов является также необходимой информацией для участка обезвреживания стоков с целью оптимизации процессов разрушения цианидов и экономии химических реагентов. Цианиды в любой их форме могут нанести серьезный ущерб окружающей среде, поэтому строгий контроль свободных, WAD-цианидов и тиоцианатов в сбросных водах является обязательным на уровне законодательства.

Среди методов измерения концентрации CN в растворах, на базе которых реализованы промышленные образцы можно выделить следующие: амперометрический, потенциометрический, фотоколориметрический.

Производитель ООО «Вэктис Минералз»[6] предлагает автоматический контроль концентрации цианид-ионов в пульпе ГМО ЗИФ при помощи специализированного анализатора (анализатора-автотитратора). Анализатор в автоматическом режиме обеспечивает потенциометрическое титрование разбавленной пульповой пробы, получаемой из пробоотбора.

Методом измерения концентрации цианид-иона в пробе является потенциометрическое титрование. Передача информации о результатах измерения, а также диагностической информации в смежные системы (АСУ ТП) производится при помощи RS 485 (протокол ModBus RTU).

Количество контролируемых точек: до 8 технологических точек контроля. Контролируемый диапазон концентраций свободных цианид-ионов (CN⁻): От 40 мг/л (40 ppm) до 91000 мг/л (91000 ppm) с авторазбавлением пробы; От 1 мг/л (1 ppm) до 150 мг/л (150 ppm) без авторазбавления пробы. Время анализа пробы: 2-10 минут (типовое 5 минут).

Для измерения низких концентрации цианидов в сточных водах может быть применен поточный колориметрический анализатор - EnviroLyzer ® CN[7]. Является хорошим решением для автоматического, онлайн мониторинга уровней цианидов в воде. Позволяет измерять концентрацию общего и свободного цианида. Метод анализа: колориметрические измерения после кислотного разложения (общий CN); колориметрическое измерения с использованием изоникотиновой барбитуровой кислоты (свободный цианид). Стандартные диапазоны

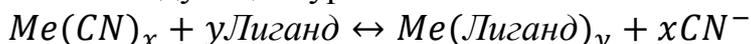
измерения: 0 - 100 мкг / л. Более высокие диапазоны доступны с помощью разбавления образца.

Анализатор цианида «WAD 1000-S»[8] производит измерения WAD цианидов. Данный анализатор использует в своей основе реакцию цианидов с пикриновой кислотой [9]. Время цикла анализа составляет порядка 20 минут на анализ. Диапазон измерения: от 0.1 до 50 ppm. С возможностью расширения до диапазона 0 - 300 ppm. Для передачи информации устройство обладает аналоговым выходом 4-20mA, поддерживает протокол MODBUS. WAD 1000 так же может передавать данные по сети GSM.

Промышленный анализатор ADI2045 Ti [5,10] от Metrohm Applicon позволяет измерять WAD/ общие цианиды. Диапазон измерения концентраций: 0-200 мкг/л CN - в сбросных водах(фотометрический метод анализа);1-250 мг/л CN - в технологических растворах(метод титрования).

Среди средств передачи данных присутствует сетевой интерфейс последовательной передачи данных Ethernet TCP/IP, USB 2.0 , так же есть аналоговый выход 4-20 мА .

Южноафриканской фирмой «Минтек»[11] представлена автоматическая система контроля цианидов CYNOPROBE. Эта система позволяет одновременно определять 3 параметра: концентрацию свободных цианидов, концентрацию средне - и слабоустойчивых цианидных комплексов металлов(WAD) и значение pH без предварительного фильтрования пульпы. CYNOPROBE производит точные измерения цианидов в широком диапазоне концентраций(0,5-3000 мг/л) для различных руд. Анализатор устойчив к воздействию многих мешающих воздействий. Принцип измерения WAD-цианидов заключается в амперометрическом определении, производимом после добавления лигандозамещающего реагента. Реагент замещает цианиды, связанные в комплекс с металлами(Zn, Cd, Cu иNi), затем концентрация«свободных» цианидов измеряется методом амперометрии. Реакция замещения лигандов может быть описана следующим уравнением:



Среди средств передачи данных есть аналоговый выход 4–20 мА , совместимость с локальной сетью(Ethernet), дистанционная поддержка передачи данных через модем GSM.

Кроме готовых устройств для измерения концентрации CN ионов, так же представлены ионоселективные электроды, с помощью которых можно как разрабатывать собственные измерительные системы, так и проводить простейшие измерения в лабораторных условиях. Среди фирм производящих электроды на данный ион, можно назвать следующие: Metrohm[12], Антех[13], Mettler Toledo[14,15].

Выводы

В целом организация контроля концентрации цианида технологических растворов приводит к следующим положительным эффектам:

- исключение перерасхода реагентов;
- минимизация вероятности инцидентов, связанных с отравлением цианидами;
- контроль и оптимизация процессов цианирования.

Библиографический список

1. The management of cyanide in gold extraction: [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.scribd.com/document/128846908/THE-MANAGEMENT-OF-CYANIDE-IN-GOLD-EXTRACTION> (Дата обращения: 28.11.2018).
2. B.J. Vorster Cyanide control in the metallurgical process of gold extraction in AngloGold (S.A.)/ By B.J. Vorster, S.R. Flatman // The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy.-2001, October. P.359-366/
3. Cyanide monitoring, control and destruction facilitated by an online weak acid dissociable (wad) cyanide measurement device Conference: Conference: Automining 2010 - 2nd International Congress on Automation in the Mining Indus. [Электронный ресурс].URL: https://www.researchgate.net/publication/309040690_CYANIDE_MONITORING_CONTROL_AND_DESTRUCTION_FACILITATED_BY_AN_ONLINE_WEAK_ACID DISSOCIABLE_WAD_CYANIDE_MEASUREMENT_DEVICE (Дата обращения: 28.11.2018).
4. Л.В. Бикетова Разработка оптимальной технологии очистки сточных вод рафинировочного производства драгоценных металлов/ Бикетова Л.В., Лисаков Ю.Н., Ершов С.Д.// Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии.-2016, №9(5). С.703-713.
5. Приложение Метром-Апликон AN-PAN-1002 : [Электронный ресурс].URL: <http://www.applikon.su/upload/medialibrary/39d/39dc4-289b8e0e0c843c5db626369e133.pdf> (Дата обращения: 28.11.2018).
6. Контроль концентрации цианид-ионов в гмо: [Электронный ресурс].URL: http://www.twellgroup.ru/control_system_cianid.html (Дата обращения: 28.11.2018).
7. EnviroLyzer ® CN поточный колориметрический анализатор : [Электронный ресурс].URL: <https://analyzers.pro/catalog/enviroylizer-cn-potochnyy-kolorimetricheskiy-analizator/> (Дата обращения: 28.11.2018).
8. WAD 1000-S CYANIDE ANALYSER: [Электронный ресурс]. <http://process-analytical.com/prod05.html> (Дата обращения: 28.11.2018).
9. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия/ В.Ф.Крамаренко .- Киев: Выща школа, Головное изд-во, 1989. - 447 с.

10. ADI 2045TI Промышленный анализатор химического состава сред: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.applikon.su/upload/medialibrary/ff9/ff9a6f40038a02ea1478411044b48756.pdf> (Дата обращения: 28.11.2018).
11. Автоматическая система контроля цианидов в он-лайн режиме сунорprobe [Электронный ресурс]. URL: <https://docplayer.ru/62829303-Avtomaticheskaya-sistema-kontrolya-cianidov-v-on-layn-rezhime-sunorprobe.html> (Дата обращения: 28.11.2018).
12. Ион-селективные электроды Metrohm [Электронный ресурс]. URL: http://www.metrohm.ru/Products/Electrodes/ISE_electrodes.html (Дата обращения: 28.11.2018).
13. Электроды мембранные ионоселективные ЭМ-CN-01, ЭМ-CN-01CP [Электронный ресурс]. URL: <http://www.antex.by/other/electrodes/221.html> (Дата обращения: 28.11.2018).
14. DX226-CN Cyanide half-cell [Электронный ресурс]. URL: https://www.mt.com/ru/ru/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/pH/sensor_electrode/Ion-selective_Electrodes/ISE_Half-Cell/DX226-CN.html (Дата обращения: 28.11.2018).
15. PerfectION™ comb CN Combination Electrode [Электронный ресурс]. URL: https://www.mt.com/ru/ru/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/pH/sensor_electrode/Ion-selective_Electrodes/Combined_ISEs/perfectION_CN_BNC.html (Дата обращения: 28.11.2018).

УДК 65.011.56

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАСТРОЕК ДЛЯ ПИД-РЕГУЛЯТОРА ТЕПЛОВОГО ОБЪЕКТА

П.Р.Ершов¹, А.В.Ситников²

¹ к.т.н., доцент кафедры автоматизации производственных процессов ИРНИТУ.

² аспирант гр. аАТП-16-1 института высоких технологий,
alexei_sitnikov@mail.ru

В состав системы автоматического управления теплового объекта входит эмулятор печи ЭП-10 и программируемый логический контроллер Овен ПЛК-154. Для определения настроечных параметров регулятора проведены исследования динамических свойств теплового объекта. По динамической характеристике определены настройки регулятора, экспериментальным путем подобраны оптимальные настройки [1].

Для снятия динамической характеристики применен программный комплекс CoDeSys. При заданном напряжении 2,7 В максимальная

установившаяся температура составила 57,4 град. Динамическая характеристика представлена на рисунке 1.

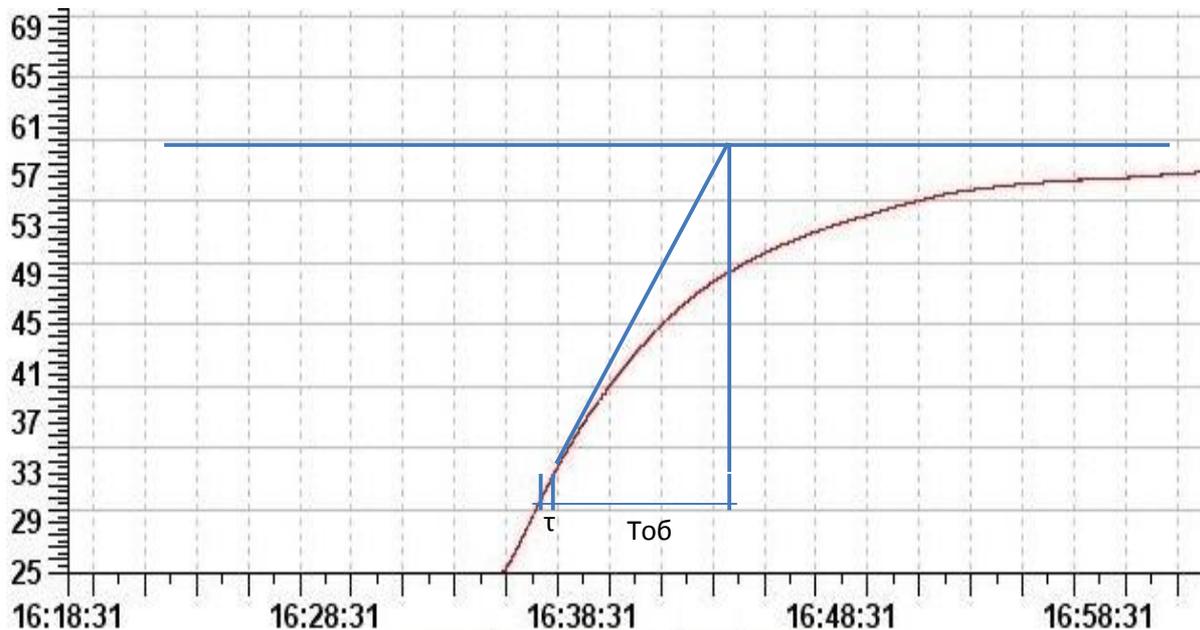


Рисунок 1 – Динамическая характеристика теплового объекта

Из графика динамической характеристики определены свойства объекта, такие как запаздывание, постоянная времени объекта и коэффициент передачи.

$$\tau = 20 \text{ сек.}; T_{об} = 460 \text{ сек.}; K_{об} = \frac{57,4 - 24,9}{2,7} = 12,04$$

Из полученных данных, используя экспериментальные формулы, рассчитаны первоначальные настроечные параметры ПИД-регулятора [2]:

$$\text{Коэффициент пропорциональности } K_p = \frac{1,4}{K_{об} * \frac{\tau}{T_{об}}} = 2,67$$

$$\text{Время изодрома } T_i = 1,3\tau = 26$$

$$\text{Время предварения } T_d = 0,5\tau = 10$$

Следующий шаг – проведен ряд экспериментов по получению переходного процесса при изменяющихся значениях параметров ПИД-регулятора. Результаты приведены в таблице 1.

Из графика переходного процесса, изображенного на рисунке 2, определены показатели качества регулирования: время регулирования $t_p = 630 \text{ с}$, максимальное динамическое отклонение: $y_1 = 15 \text{ град}$.

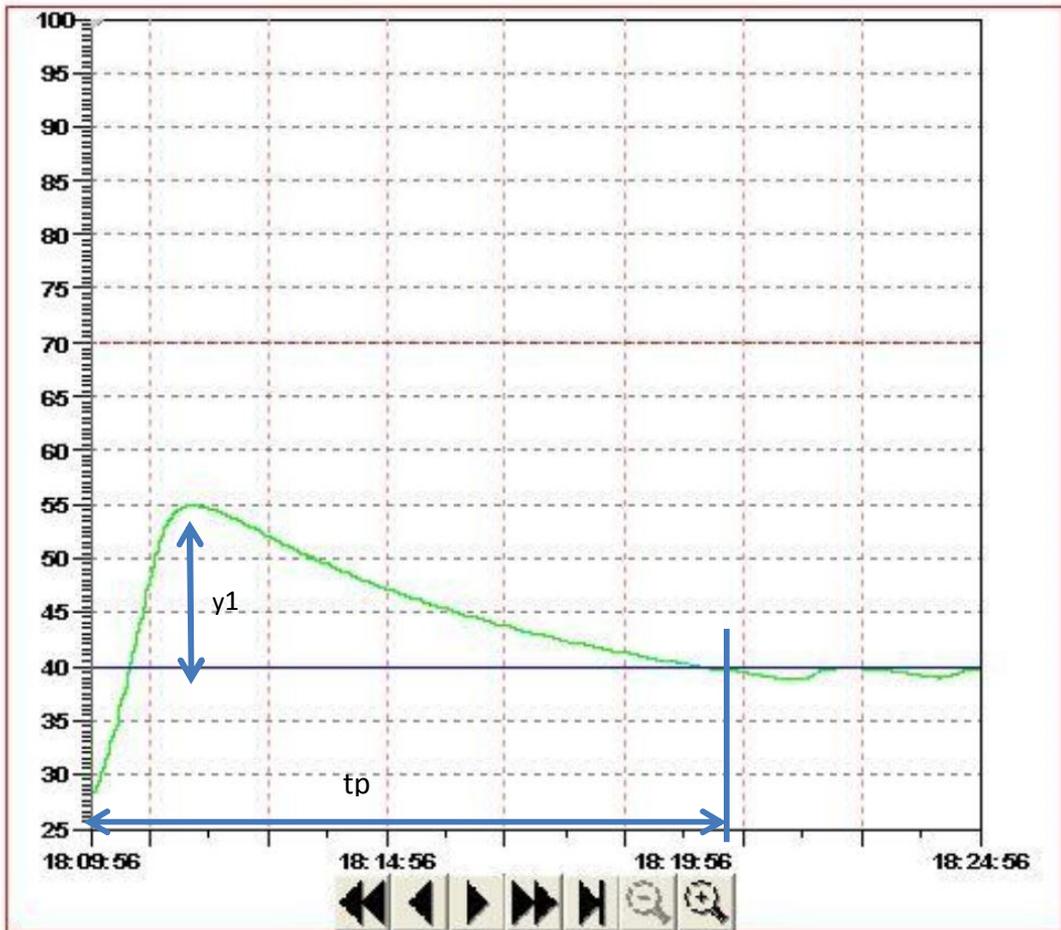


Рисунок 2 – Определяемые параметры качества регулирования

Наиболее качественное регулирование происходит при настройках: $K_p = 1$, $T_i = 100$, $T_d = 10$. При этом показатели качества регулирования: имеют минимальные значения: время регулирования $t_p = 390$ с, динамическое отклонение $y_1 = 11$ град.

Таблица 1

Показатели качества регулирования

K_p	T_i	T_d	t_p, c	y_1, oC
2,6	26	10	630	15
1,5	26	10	600	14
1	26	10	600	20
0,5	26	10	660	28
1	26	40	930	37
1	100	10	390	11
1	100	50	660	26
0,5	100	50	780	23
0,5	200	50	570	17,5

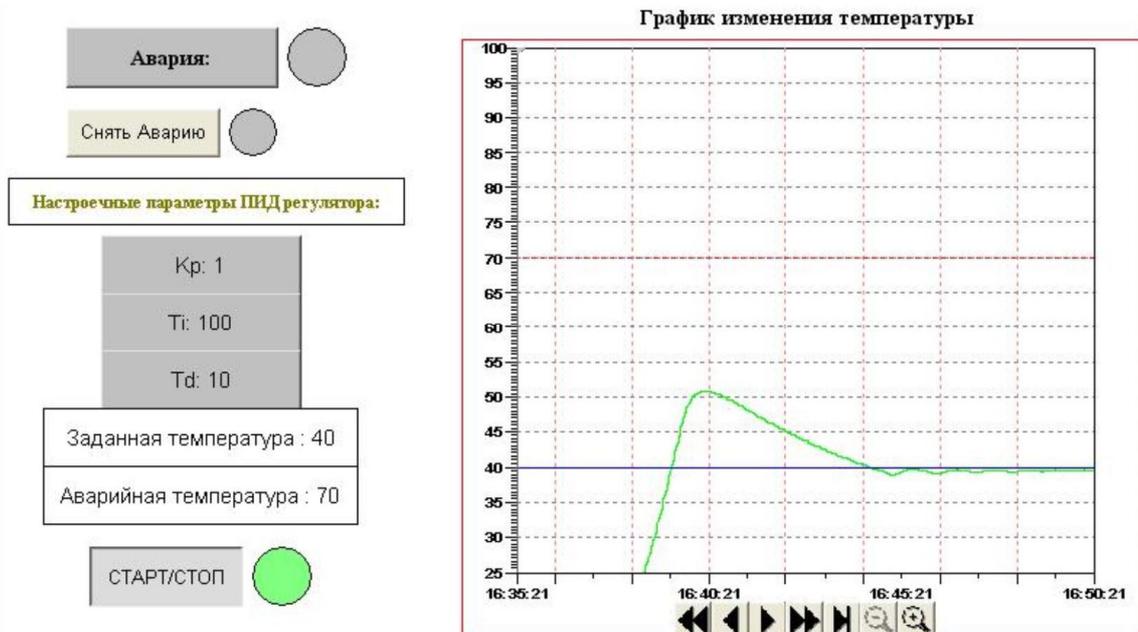


Рисунок 4 – Переходный процесс с заданными показателями качества регулирования

Вывод: Путем изменения настроечных параметров ПИД-регулятора можно получить переходный процесс необходимого качества для любой системы регулирования.

Библиографический список

1. Баев А.В., Салов В.М., Елшин В.В. Расчет линейных систем автоматического регулирования: Учеб.пособие.- Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2003.-71с.
2. Копелович А.П. Инженерные методы расчета при выборе автоматических регуляторов. М.: Metallurgizdat, 1960.

УДК 53.06

ОСОБЕННОСТИ КОРИОЛИСОВЫХ РАСХОДОМЕРОВ

Л.А.Башкирова¹, С.И.Половнева²

¹ студент гр. АТбп -16-1, ИРНИТУ, e-mail: lyuda_bashkirova00@mail.ru

² к.т.н., доцент кафедры АПП, ИРНИТУ, e-mail: polovneva_si@mail.ru

В настоящее время существует большое разнообразие расходомеров, каждый из которых предназначен для измерения расхода различных веществ с разными физическими и химическими свойствами.

Классифицировать расходомеры можно по принципу действия (рис.1) и по функциональным признакам[1].



Рисунок 1- Классификация расходомеров по принципу действия
Наиболее универсальным и многопараметрическим из рассматриваемых расходомеров являются кориолисовые.

Первые массовые кориолисовые расходомеры были сконструированы в 1970-х годах.

В основе принципа действия кориолисовых расходомеров лежит эффект Кориолиса: изменение фаз механических колебаний U-образных трубок, по которым движется жидкость, газ или пар. Сдвиг фаз зависит от массового расхода. Сила Кориолиса, которая воздействует на стенки колеблющейся трубки, меняется под напором воды или пара. На рисунке 2 изображения принципиальная схема данного расходомера[2].

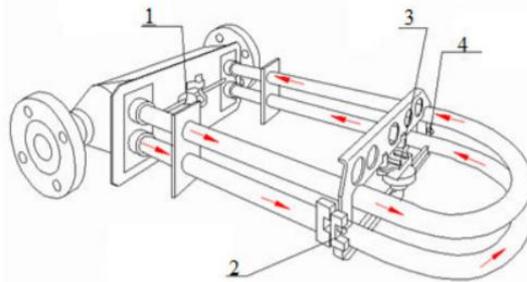


Рисунок 2- Принципиальная схема Кориолисовых расходомеров
1-термодатчик, 2-индукционная катушка правая, 3-привод, 4-индукционная катушка левая

Уравнение измерения кориолисового расходомера выводится из двух уравнений действующих сил:

Сила Кориолиса (правая и левая) определяется соотношением:

$$F_K = 2 m v \omega \quad (1)$$

Где m - масса продукта, -линейная скорость продукта вдоль оси трубки, ω -угловая скорость потока продукта

Противоположно направленные силы F_{K1} и F_{K2} образуют крутящий момент $M_{кр}$ и при $r_1 = r_2 = r$ равен:

$$M_{кр} = F_{K1}r_1 + F_{K2}r_2 = 2F_Kr = 4m v \omega r \quad (2)$$

$\frac{m v}{L} = G$ -массовый расход, домножаем на L , получим:

$$M_{кр} = 4m v \omega r = 4GL\omega r \quad (3)$$

Угол закручивания трубки α равен отношению момента скручивания к коэффициенту жесткости материала трубки k :

$$\alpha = \frac{M_{кр}}{k} \quad (4)$$

Для преобразования массового расхода в выходной информационный сигнал определяется фазовый сдвиг (T) между синусоидальными напряжениями электромагнитных датчиков скорости (сенсоров)

$$T = \frac{2r\alpha}{L\omega} \quad (5)$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{TL\omega}{2r} \quad (6)$$

С учетом 3 и 4 получим:

$$\frac{L\omega}{2r} = \frac{4GL\omega r}{k} \quad (7)$$

И окончательно:

$$G = \frac{kT}{8r^2} \quad (8)$$

Из уравнения следует, что массовый расход вещества вычисляется путём измерения сдвига фаз (T) между синусоидальными напряжениями электромагнитных датчиков скорости (рис.3).

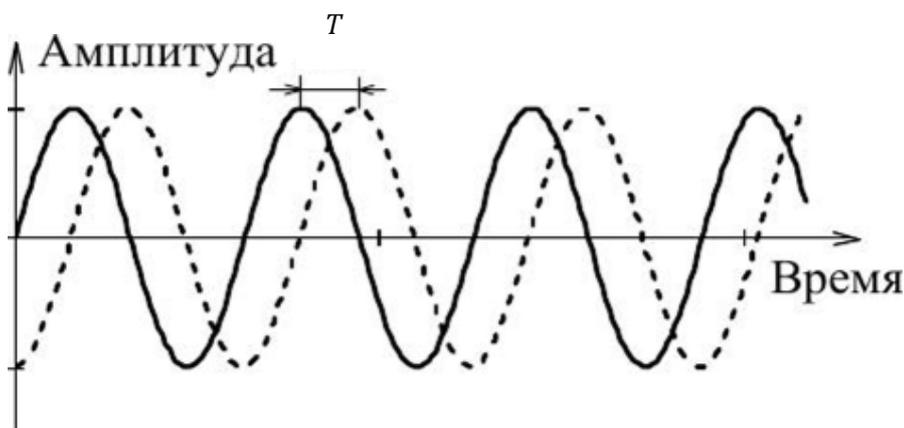


Рисунок 3- График синусоиды входного и выходного детектора
На рисунке 4 представлена схема работы кориолисового расходомера.

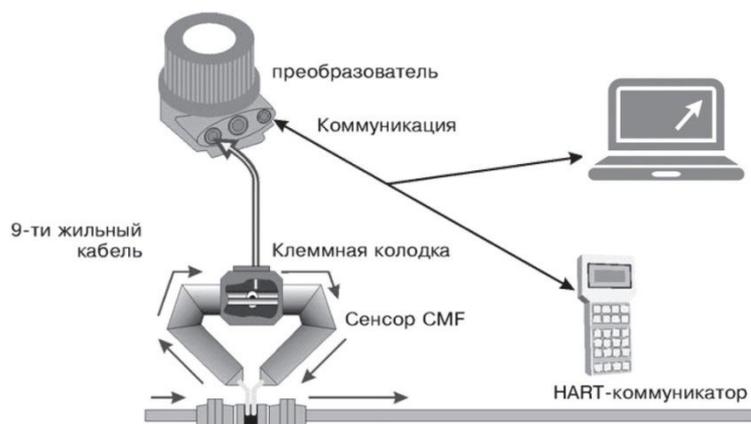


Рисунок 4- Схема коммуникаций кориолисового расходомера

Кориолисовые расходомеры используются при наличии вязких сред и в тех производствах, где требуется высокая точность измерения: нефтедобыча, производство масел, дизельных топлив, обогащение полезных ископаемых.

Таким образом, данная технология измерения уникальна, так как это единственный способ измерить одновременно многочисленные технологические параметры в трубопроводе, такие как массовый расход, объемный расход, плотность, температура и даже вязкость.

Библиографический список

1. Половнева С. И., Ёлшин В. В., Толстой М. Ю. Технические измерения и приборы. Измерение расхода газов и жидкостей: учеб. пособие.(гриф УМО) 2-е изд., репр. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2010. 86 с.
2. Сажин С.Г. Средства автоматического контроля технологических параметров.-СПб.: Издательство «Лань», 2014.-368с.

УДК 681.51

КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ НА БАЗЕ МИКРОКОНТРОЛЛЕРА

А.Е.Овсюков¹, А.А. Колодин², М.К. Гузин³

¹ магистрант гр. ПСУМ 17-1,ИрНИТУ, e-mail: a-ovsyukov@rambler.ru

² ст. преподаватель каф. АПП ИрНИТУ, e-mail: kolodin@istu.edu

³ студент гр. АТбп-16-1 ИрНИТУ

В настоящее время существует достаточное количество математических пакетов, как для моделирования технологических процессов, так и моделирования систем управления.

Так на рынке представлены программные решения симуляции технологических процессов, например проблемно-ориентированные

пакеты Unisim (компания Honeywell)[1], SIMIT (компания Siemens)[2], HYSYS (компания AspenTechnology)[3] и универсальные среды такие как LabView (компания TexasInstruments)[4] или MatLAB (компания MathWorks)[5] и ряд других. Эти системы позволяют проектировать полноценные модели технологических процессов посредством составления из различных конфигурируемых блоков (имитирующие различные агрегаты). Симуляцию можно в дальнейшем проводить с использованием встроенных симуляторов ПЛК. Таким образом, имеется возможность проводить отладку программного обеспечения АСУ ТП. Хотя эти системы предоставляют гибкие возможности по проектированию различных моделей технологических процессов, они являются чисто программными, и чтобы обеспечить работу с физическим оборудованием АСУ ТП (ПЛК в частности) требуются технические решения по преобразованию сигналов из цифрового вида в аналоговый и наоборот. Готовых решений к этим системам очень мало. К тому же программное обеспечение является очень дорогим. И совокупная стоимость всех компонентов может быть на порядок больше предлагаемого решения.

Предлагаемый программно-технический комплекс (ПТК) (рисунок 1) позволяет моделировать как технологический процесс, так и систему управления. Строится он на микроконтроллере семейства ARDUINO, что делает стоимость предлагаемого ПТК конкурентной.

В качестве технологических объектов управления могут выступать:

- технологические узлы;
- технологические процессы;
- цех (отделение);
- производство;
- фабрика (завод).

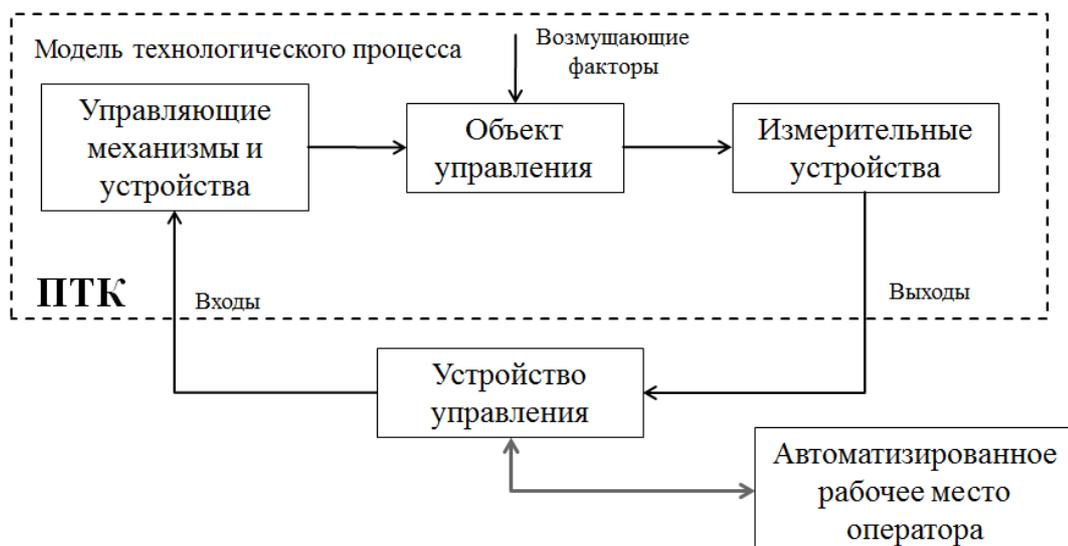


Рисунок 1- Структура ПТК

Возможность использовать дополнительные платы делает предлагаемую разработку достаточно универсальной и легко позволяет производить масштабируемость ПТК (рисунок 2). Таким образом, можно проводить моделирование, как небольшого технологического узла, так и процесса в целом.

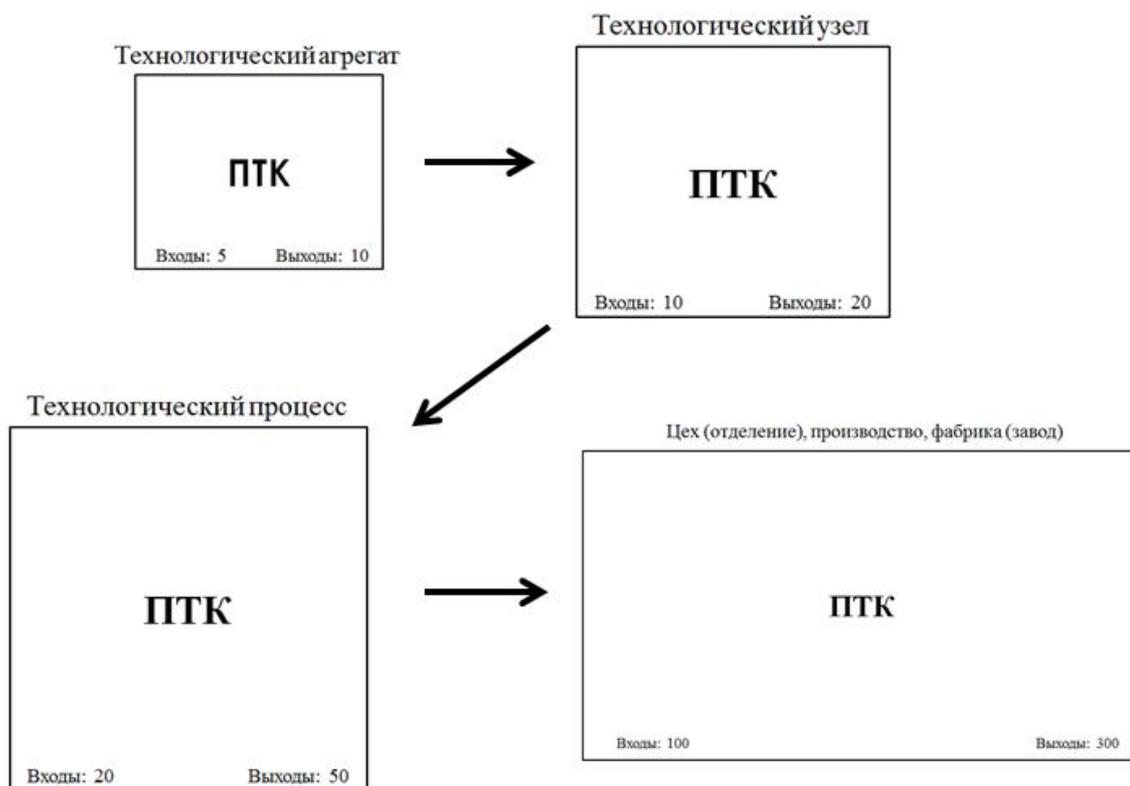


Рисунок 2 - Пример масштабируемости ПТК

В отличие от стендов, которые физически моделируют какие либо процессы, данный комплекс занимает гораздо меньше места. Так же благодаря возможности изменения программного обеспечения, разрабатываемого индивидуально для каждого процесса, на одном ПТК можно моделировать различные технологические объекты. Кроме того, предлагаемая разработка, обладает набором стандартных входов-выходов, соответствующим сигналам, применяемым в автоматизированных системах управления, что делает возможность подключать ПТК непосредственно к программируемому логическому контроллеру, производить отладку программ для ПЛК, разрабатывать SCADA системы (рисунок 3). А уже после окончательной доработки и проверки всей системы подключать к реальному объекту.



Рисунок 3 - Взаимодействие ТТК с периферийными устройствами

В целом разработка данного программно-технического комплекса позволит решить следующие задачи:

- реализовать имитационную модель технологического процесса;
- проводить предварительную оптимизацию, отладку и настройку АСУ ТП;
- осуществлять обучение технологического персонала и специалистов в сфере АСУ ТП;
- заменить громоздкие технологические стенды, при этом полностью сохраняя их технологические характеристики.

Потребителем данного решения могут быть как учебные центры, ВУЗы, так и инжиниринговые центры.

Библиографический список

1. UNISIM® DESIGN Идеальный инструмент для квалифицированных инженеров: [Электронный ресурс]. URL: https://www.honeywellprocess.com/library/marketing/brochures/3064-UniSim%20Design%20Broch_RU_HRNC.pdf (Дата обращения: 28.11.2018)
2. Симуляционный комплекс SIMIT – Симуляция: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.aqad.ru/index.php?tree=1000000&tree2=3009999&tree3=10008586&tree4=10008888&tree5=10008894&tree6=10017410> (Дата обращения: 28.11.2018)
3. HYSYS: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.petroleumengineers.ru/app/8818> (Дата обращения: 28.11.2018)
4. LabView. National Instruments: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.labview.ru> (Дата обращения: 28.11.2018)
5. MatLab <https://matlab.ru/products/matlab> (Дата обращения: 28.11.2018)

УДК 389.004.12

ПОВЕРКА ТЕРМОМЕТРОВ СОПРОТИВЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО РАБОЧЕГО МЕСТА МЕТРОЛОГА

С.И.Половнева¹, Д.Е.Боровых²

¹ к.т.н., доцент кафедры автоматизации технологических процессов и производств, ИРНИТУ, e-mail: polovneva_si@mail.ru

² студент гр. АТбп-17-1, ИРНИТУ, e-mail: saw194115@yandex.ru

Более 40% всех измерений в мире - это измерения температуры. Для этого выпускается большое количество датчиков и преобразователей, которые поверяются через 1-2 года.

В настоящее время для поверки ТС вместо метода косвенных измерений используется новый метод поверки прямых измерений сопротивления поверяемого термометра при действительном значении температуры в эталонном термостате, информация о которой дает эталонный платиновый термометр сопротивления [1].

НИИ кафедры АПП «Системы измерения и АСУТП» (научный руководитель д.т.н., профессор Елшин В.В.) располагает метрологическим стендом производства ЗАО «ПГ Метран – Емерсон» для калибровки и поверки термометров сопротивления с автоматизацией процесса конфигурирования и обработки результатов измерений (рис.1). В соответствии с алгоритмом обработки данных рассчитывается абсолютная погрешность ТС и расширенная неопределенность результата измерений [2]. В состав стенда входит эталонный термостат (жидкостный) с системой терморегулирования, мультиметр цифровой, эталонный термометр сопротивления повышенной точности класса АА, ПК и программное обеспечение

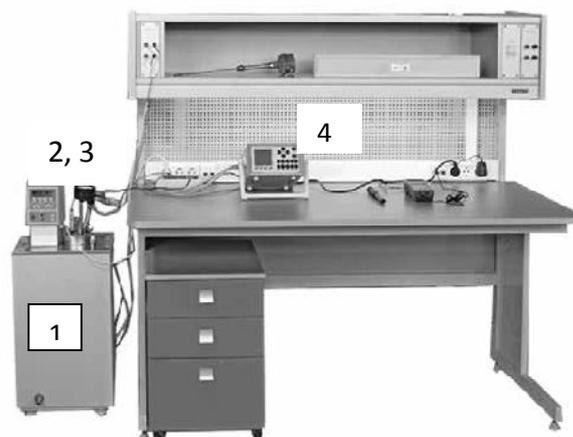


Рис.1 Внешний вид метрологического стенда для поверки ТС 1 – эталонный жидкостный термостат с блоком регулирования

температуры; 2, 3 – эталонный и поверяемый термометры сопротивления; 4 – эталонный мультиметр.

Основополагающим документом для построения локальной поверочной схемы, выбора типа эталона и метода поверки служит Государственная поверочная схема для средств измерения температуры (рис.2) [5].

Перед проведением поверки выполняется внешний осмотр: проверяется наличие инструкций по эксплуатации средств поверки, аттестатов испытательного оборудования, свидетельств о поверке средств измерений, паспорта, клейма или свидетельства о предыдущей поверке ТС. Все средства поверки должны быть подготовлены к работе в соответствии с инструкциями по их эксплуатации. Эталонный и поверяемые термометры помещают в рабочий объем термостата на глубину не менее минимальной глубины погружения, указанной в паспорте на ТС. Поверяемые ТС подключают к измерительной установке в соответствии схемами внешних электрических подключений приборов. Поверка датчика температуры состоит в установлении пригодности термопреобразователя сопротивления к применению на основе соответствия основных характеристик требованиям ГОСТ 6651 -2009[3, 4].

Т а б л и ц а 1 — Операции поверки

Наименование операции	Раздел, подраздел ГОСТ 6651 (требования)	Подраздел настоящего стандарта (методика)	Обязательность проведения поверки	
			первичной	периодической
Внешний осмотр, проверка маркировки и комплектности	9 10	10.1	+	+
Проверка электрического сопротивления изоляции ТС при температуре $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$	6.3	10.2	+	+
Проверка отклонения сопротивления ТС от НСХ при температуре от $-5 ^\circ\text{C}$ до $+30 ^\circ\text{C}$	5.5, 5.6	10.3	+	+
Проверка отклонения сопротивления ТС от НСХ при температуре от $90 ^\circ\text{C}$ до $103 ^\circ\text{C}$	5.5, 5.6	10.4	+	+
П р и м е ч а н и е — Знак «+» указывает на обязательность операции поверки.				

Заключение о годности термопреобразователя к эксплуатации делается на основе сравнении полученной абсолютной погрешность с допускаемой с учетом рассчитанной для 50 –ти совокупных измерений расширенной неопределенности:

$$\frac{R_t(t_x) - R_{(НСХ)} \pm U}{\frac{\Delta R}{\Delta t}} \geq \Delta t_\delta \quad (1)$$

где

U – расширенная неопределенность по типу А; R_t - электрическое сопротивление термометра при температуре t ; Δt_δ - допускаемая

погрешность термометра для соответствующего класса допуска [1]; t_x – значение температуры в реперной точке, определяемое по показаниям эталонного термометра сопротивления; $R_{НСХ}$ – сопротивление поверяемого термометра при температуре t_x [3].

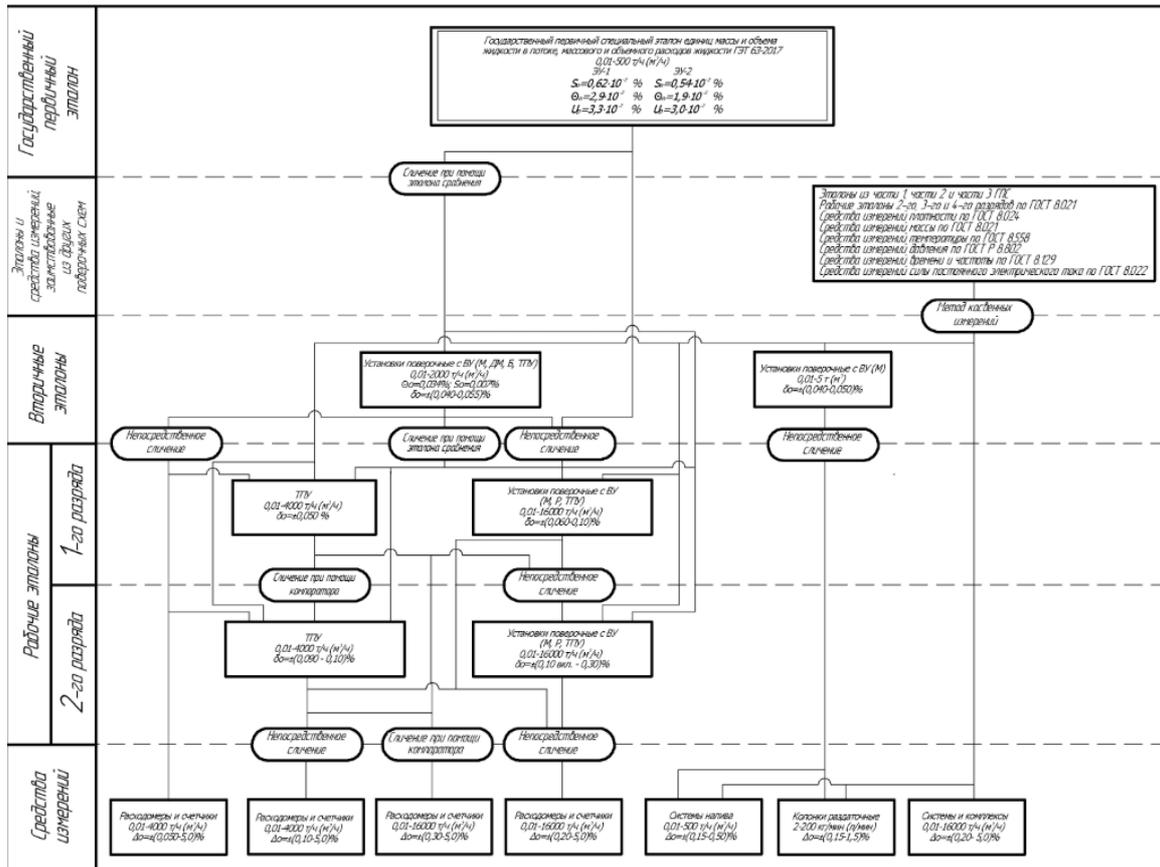


Рис.2 Государственная поверочная схема для СИ температуры

Функциональные возможности стенда и его программное обеспечение позволяют использовать оборудование при исследовании метрологических характеристик термопреобразователей сопротивления, проводить калибровочные и поверочные работы при наличии соответствующей аккредитации. Наличие методического обеспечения позволяет использовать стенд для учебном процессе и может быть использован в программах переподготовки и повышения квалификации кадров сотрудников метрологических служб предприятий.

Библиографический список

- ГОСТ 8.461-2009(17) ГСИ Термометры сопротивления из платины, меди и никеля. Методика поверки.

2. ГОСТ Р 54500.3—2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения
3. ГОСТ 6651-2009 ГСИ. Термопреобразователи сопротивления из платины, меди и никеля. Номинальные статические характеристики преобразования
4. Половнева С.И., Батищев Д. В. Метрологическое обеспечение производств. Методические указания по лабораторным работам. [Электронный ресурс] <http://library.istu.edu/>
5. Сергеев, А.Г. Метрология, стандартизация и сертификация: учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / А.Г. Сергеев, Н.В. Латышев, В.В.

Кафедра металлургии цветных металлов

УДК 546.28 (088.8)

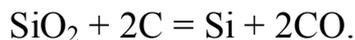
ШИХТА ДЛЯ ВЫПЛАВКИ КРЕМНИЯ

В.М. Харисов¹, С.С. Бельский²

¹ ст. гр. МЦм-17, ИРНИТУ, e-mail: harisov@mail.ru

² к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: bss@istu.edu

Технический кремний получают в рудотермических печах. Технология выплавки кремния описывается основной реакцией:



Шихта представляет собой смесь кремнеземсодержащего сырья и углеродистых восстановителей (УВ). В зависимости от того какой УВ используется для получения кремния карботермическим способом, ход технологического процесса различается.

УВ должны обладать рядом физико-химических свойств:

- низкая зольность;
- высокая реакционная способность;
- оптимальный гранулометрический состав;
- постоянство химического состава;
- приемлемая цена;
- высокое удельное электрическое сопротивление;
- хорошая термостойкость;
- достаточная механическая прочность;
- низкая плотность;
- хорошая газопроницаемость.

В качестве восстановителей используются:

Древесный уголь – искусственный пористый продукт, получаемый пиролизом древесины при 350-450⁰С без доступа кислорода. Представляет собой хрупкую беззольную массу чёрного цвета, как на поверхности, так и в изломе. Для производства кремния он должен обладать таковыми с. и УЭС, которые бы обеспечивали интенсивное протекание восстановительных реакций в ванне печи. Также он должен иметь достаточную механическую прочность и однородный размер кусков с минимальным содержанием мелочи (мелкий уголь снижает газопроницаемость шихты, выгорает на колошнике, уносится газами печи в виде пыли). Содержание золы в обесшкуренной древесине значительно ниже. Поставляется с лесопромышленных предприятий в соответствии с ГОСТ 7657-84 (марки А, Б).

Нефтяной кокс – твёрдое углеродистое малозольное горючее, представляющее собой чёрную или серую с серебристым отливом хрупкую, ноздреватую массу (слегка жирную на ощупь). В основном состоит из С, Н, S, N и О. Нефтекокс, применяемые в качестве УВ при производстве кремния, должны иметь высокую с., большое УЭС, содержать минимальное количество золы, иметь оптимальный гранулометрический состав. В настоящее время основная масса нефтекокс производится на установках замедленного коксования при коксовании остаточных продуктов нефти и экстрактов масляного производства; при этом осуществляется переход неупорядоченной структуры нефтяного кокса в упорядоченную – графитовую.

Технологическая древесина. При пиролизе древесной щепы выявлено влияние температурных режимов на прочностные характеристики продукта. С увеличением температуры с 20⁰С до 800⁰С удельная поверхность древесной щепы изменяется от 0,14 до 5,9 м²/г. Характерным для древесной щепы является высокое начальное УЭС, которое при температурах до 400⁰С превышает 10 Ом/см, а затем в интервале температур 400-800⁰С резко снижается (до 2,1 Ом/см). Содержание твёрдого углерода возрастает с 18,9% до 72,8% при увеличении температуры с 20⁰С до 800⁰С, соответственно.

Древесина технологическая должна заготавливаться из берёзы. Допускается в поставках древесины технологической содержание древесных пород (осина, тополь) не более 10%.

Каменный уголь – твёрдый ископаемый материал растительного происхождения. Составляющими являются С, О, N и S. Каменные угли, поступающие в РТП в составе шихты, подвергаются воздействию высоких температур отходящих газов. Каменный уголь поставляется с месторождений Кузнецкого угольного бассейна по ТУ 12.35.219-92. Угли каменные, антрациты кузнецкого и горловского бассейнов для слоевого сжигания. Основные поставщики: шахта «Инская» и «Шахта им. Ярославского». Марки поставляемых углей: ДМ (длиннопламенный

концентрат мелкий), обогащённый, рассеянный; ДКО (длиннопламенный крупный орех), обогащённый. Массовая доля S для всех марок не более 1,5%.

Перспективные углеродистые восстановители (ангарский полукокс, торфяной кокс, торфобрикеты, кочерыжки кукурузных початков, бурый уголь и др.)

В природе встречаются различные высококачественные кремнеземсодержащие материалы.

Кварц самый распространенный минерал в земной коре. Основную часть кварцевого сырья добывают на Урале, особо выделяя жилу № 175 Кыштымского месторождения.

Горный хрусталь – прозрачный бесцветный кварц, его кристаллы имеют форму призм на концах, которых шестигранные конусы. Крупные месторождения расположены в Бразилии. В нашей стране запасы горного хрусталя имеются на Урале, Алдане, Южной Якутии. Для получения кремния данный вид сырья в нашей стране не используется.

Кварцит – горная порода сложенная зернами кварца, неразличимыми между собой, в изломе имеет раковистый вид. Характеризуется большим содержанием SiO_2 (95-99%). Месторождения: Антоновское, Черемшанское, Баническое. В Восточной Сибири разведаны Право-Иликтинское, Сарминское, Халхазур-Ангинское, Уватское крупные скопления данного сырья.

Кварцевые песчаники образовались из песка (кварцевых зерен). Могут использоваться в виде окомкованной шихты как сырье для выплавки технического кремния. Месторождения: Тулунское, Иликтинское, Черемшанское (основная рудная база для ЗАО «Кремний»).

Гранулированный кварц – это кварц, претерпевший различные периоды формирования земной коры, что привело к глубокому очищению его химического состава и повышению прозрачности минерала. По качеству гранулированный кварц не уступает горному хрустальному, а по некоторым параметрам даже превосходит его. Может рассматриваться как перспективное сырье для получения кристаллического кремния высоких марок. Месторождение: Кузнечихинское, Агардяшское, Маукское, Аргазинское, Вязовское, Ектульское, Малокутулахское (Восточная Сибирь).

В настоящее время основным сырьем для получения кремния служит кварц и кварцит [1–3].

В разное время различными авторами предпринимались отдельные попытки подобрать оптимальный состав шихты для получения кремния, который обеспечивал бы нормальный ход технологического процесса, минимальное количество примесей в кремнии и высокое извлечение.

Так, авторы работы [4] предложили способ выплавки кремния в электрических руднотермических печах, в котором в качестве шихты

используется кварцит, древесная щепа, нефтяной кокс, древесный уголь, мелкодисперсный кремнезем, щелочное связующее и мелкодисперсный кремнезем в виде пыли электрофильтров газоочистки производства кремния, при следующем соотношении компонентов, мас. %: кварцит 35-45; древесная щепа 19-26; нефтяной кокс 11-15; древесный уголь 7-10; пыль электрофильтров газоочистки производства кремния 4,5-11; щелочное связующее 0,5-1,3, причем часть кремнезем-углеродсодержащей шихты представлена в виде предварительно сформованного материала в количестве 10-30% от массы шихты.

В работе [5] рассмотрена возможность использования в составе шихты карбида кремния на нитридной связке (карбидокремниевые плиты, применяемые для футеровки ванн электролизеров для получения алюминия). Это, по мнению авторов, позволяет уменьшить потери кремния с отходящими газами за счет снижения образования монооксида кремния, так как в этом случае получение кремния идет без образования монооксида кремния по реакции, а также приведет к снижению расхода сырья и электроэнергии на производство кремния.

Авторы работы [6] считают, что в наибольшей степени требованиям к углеродистым восстановителям, входящих в состав шихты для производства кремния отвечают – уголь и полукокс, которые имеют ряд преимуществ перед некоторыми традиционно применяемыми углеродными материалами. Например, в сравнении с древесным углем они выгодно отличаются механической прочностью, реакционной способностью по отношению к монооксиду кремния и стоимостью, а слабая склонность к образованию упорядоченной графитоподобной структуры и, следовательно, хорошая газопроницаемость, способствующая равномерному газовыделению на колошнике электротермической печи, делают их более предпочтительными по отношению к каменным углям.

Известны также и другие работы по подбору состава шихты для получения кремния, однако, задача по поиску наиболее оптимального состава шихты в настоящее время все еще остается актуальной.

Библиографический список

1. Катков О.М. Выплавка технического кремния: учебное пособие / О.М. Катков. – Изд-е 2. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1999. – 243 с.
2. Немчинова Н.В., Клещ В.Э. Кремний: свойства, получение, применение: учеб. пособие. -Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2008. -272с.
3. <http://emchezgia.ru/ferrosplavy/15shyhtaSi.php>.
4. Патент RU № 2151738, С01В 33/025, опубл. 27.06.2000.
5. <http://www.findpatent.ru/patent/255/2544694.html>.
6. Рандин О.И., Ознобихин Л.М., Дударева О.В. Оптимизация компонентного состава шихты для электротермического производства кремния // Вестник ИрГТУ 2013. № 3 (74).

Е.В. Кавандина¹, С.С. Бельский²¹ ст. гр. МЦМ-18, ИРНИТУ, e-mail: Ekaterina.Kavandina@rusal.com² к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: bss@istu.edu

Кремний является базовым материалом для изготовления солнечных элементов, полупроводниковых материалов и различных кремнийорганических соединений. Соединения металлов с кремнием – силициды – широко применяются в промышленности как материалы с широким спектром необходимых химических, электрических и ядерных свойств (устойчивость к окислению, нейтронам и др.); также силициды ряда элементов являются важными термоэлектрическими материалами. Кремний применяется в металлургии (как раскислитель, модификатор или легирующий компонент) при выплавке чугуна, сталей, бронз, силумина и др. Соединения кремния служат основой для производства стекла и цемента. В последнее время очень широко применяются полимеры на основе кремния - силиконы.

Основой для данных материалов служит кремний металлургических марок, получаемый из кремнеземсодержащего сырья восстановлением углеродом при температуре ~2200 °С в руднотермических печах (РТП) [1]. Получаемый в РТП кремний не всегда отвечает требованиям отдельных потребителей по содержанию примесных элементов, поэтому обязательной операцией после выплавки является окислительное рафинирование. Комплексная операция очистки кремния направлена на снижение содержания в нем основных примесей (Al, Ca, Ti), а также удаление мелких и крупных включений шлака. В связи с повышением требований к качеству кремния необходим поиск новых путей снижения содержания тех примесей, концентрация которых в кремнии незначительна [2].

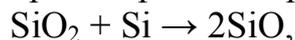
Известны различные способы и устройства для снижения количества примесей в кремнии, включающие, например, зонное плавление, отгонку газообразного силана, впрыск газа, выщелачивание кислотой, шлакование и направленное отверждение [3].

Выбор того или иного кристаллизационного метода очистки зависит от степени и характера загрязнения исходного кремния и желаемой глубины очистки.

При горизонтальной зонной плавке или при вытягивании из расплава кремний значительно труднее поддается очистке, чем германий. Это объясняется очень высокой химической активностью кремния при температуре плавления. Кремний расплавляют главным образом в

кварцевых тиглях или в кварцевых лодочках. Все другие материалы, например корунд, окись циркония или окись тория, не пригодны, так как кремний загрязняется примесями, содержащимися в этих материалах. Графит также не может быть использован для плавки кремния, так как кремний хорошо смачивает графит и легко просачивается в его поры.

Однако и кварц тоже обладает существенными недостатками: реагирует с расплавленным кремнием и имеет коэффициент термического расширения, значительно отличающийся от кремния. При взаимодействии расплавленного кремния с кварцем протекает реакция:



в протекания данной реакции наблюдается разъедание кварцевых тиглей и растворение в кремнии примесей, содержащихся в кварце, например бора.

Применение тиглей даже из самого чистого кварца не позволяет получать кремний с сопротивлением выше нескольких сот ом-сантиметров, так как в кремний попадает примесь кислорода за счет растворения в кремнии кварца.

Скорость растворения кварца в кремнии составляет 5-10 мг/ч на, 1 см^2 соприкосновения при 1450-1500°C. Помимо химического взаимодействия кремния с кварцем, приводящего к загрязнению кремния акцепторными примесями, горизонтальная зонная плавка кремния в кварцевых лодочках осложняется еще и тем, что кремний при охлаждении его до 900-1000°C хорошо прилипает к кварцу, и вследствие большой разницы в коэффициентах термического расширения кварцевые лодочки растрескиваются.

Решение проблемы может достигаться при использовании для горизонтальной зонной плавки кремния кварцевых лодочек с очень тонкими стенками (0,13-0,38 мм), внутри покрытых графитом.

Для получения расплавленных зон применялся непосредственный высокочастотный нагрев кремния от высокочастотного генератора с рабочей частотой 450 кгц. Скорость движения лодочек составляла 1,5-2 мм/мин; длина расплавленной зоны ~5 см. Применение горизонтальной зонной плавки для очистки кремния ограничивается главным образом недостаточной чистотой кварца, из которого изготавливаются лодочки. Наибольшее практическое применение получил метод вертикальной бестигельной зонной плавки кремния, позволяющий осуществлять перекристаллизацию кремния без применения тиглей.

Очистку кремния от примесей вытягиванием из расплава применяют главным образом в случае необходимости удаления из кремния неметаллических включений и окисных плен. Перед вытягиванием кремний часто подвергают предварительной дегазации в вакууме при 1100-1200°C, что способствует удалению газов и летучих примесей.

Однако такие примеси как бор, фосфор, титан, железо и некоторые другие элементы могут быть удалены известными до настоящего времени

способами до получения желаемой степени чистоты с большим трудом и/или дорогостоящими методами обработки [4, 5].

В настоящее время кремний обычно очищают способом, который включает восстановление и/или термическое разложение очень чистого испаряющегося соединения кремния, такого как трихлорсилан. Этот способ является очень дорогим, требующим больших капитальных вложений методом получения кремния, который имеет высокую степень чистоты, требующуюся в некоторых областях применения, таких как солнечные элементы [6].

Известен способ очистки кремния, включающий расплавление исходного неочищенного кремния вместе с силикатом кальция при температуре не ниже 1544°C , в ходе которого бор, присутствующий в качестве примеси в кремнии, переходит в шлак, выдержку расплава под атмосферой инертного газа для разделения на нижний слой шлака и верхний слой кремния с последующим регулированием температуры в пределах $1430-1544^{\circ}\text{C}$ для коагуляции шлака, причем кремний в это время не претерпевает каких-либо изменений, и погружение охлаждающего элемента в расплав кремния, в результате чего на его поверхности осаждается кремний высокой чистоты. Затем этот элемент извлекают из расплава и удаляют с него массу застывшего кремния. На следующей стадии кремний высокой чистоты подвергают переплавке и вакуумной обработке для испарения содержащегося в нем фосфора [7].

Однако данный способ и устройство для его осуществления не приспособлены для промышленного производства, являются трудоемкими. Известны способ и устройство в котором тигель располагают под плазматроном и загружают в него металлургический кремний, расплавляют его и на расплав кремния подают технологический газ или газовые смеси окислительного и восстановительного свойства, причем подачу этих газов и смесей производят вместе с потоком плазмы инертного газа, при этом зеркало расплава меняет свою площадь от площади круга при отсутствии воздействия плазмы до площади фигуры, ограниченной параболой при воздействии потока плазмы с технологическими газами и смесями, при этом поток плазмы может отклоняться от вертикальной оси на определенный угол, и сами потоки технологических газов и смесей подаются под определенным углом к потоку плазмы с осуществлением контроля параметров их подачи [8].

Для получения кремния этим способом с уровнем чистоты от 10 ppmw до 1 ppmw и содержанием примесей фосфора, железа, алюминия, титана меньше чем 0.1 ppmw каждого, для бора от 0.1 до 0.3 ppmw, а углерода и кислорода меньше чем 5 ppmw необходим длительный процесс рафинирования, что исключает его получение промышленным способом. Кроме того, расплав кремния имеет увеличивающуюся к низу тигля толщину расплава, что соответственно исключает равномерный характер

его обработки и однородность чистоты получаемого кремния. Чем толще обрабатываемый слой, тем дольше время обработки расплава, что влечет за собой значительные затраты энергии, чистого инертного газа, водорода и других технологических смесей. А выравнивание слоя за счет каскада тиглей или системы перемешивания электромагнитным воздействием предполагает дополнительные затраты.

Известен способ производства кремния, пригодного для изготовления солнечных элементов из кремния металлургического сорта. По данному способу кремний в виде расплава заливают в форму и постепенно охлаждают до твердого состояния. Отношение высота - площадь в форме определяется уравнением $H/(S/\pi)^{1/2} \geq 0,4$, где H - высота поверхности жидкости, S - средняя площадь поперечного сечения формы. При охлаждении кремния поверхность жидкости нагревают или теплоизолируют для замедления затвердевания. Происходит предварительная очистка кремния металлургического сорта. Полученный кремний вновь расплавляют и рафинируют. Фосфор удаляют расплавлением при давлении ниже атмосферного. Бор и углерод удаляют контактированием с газовой смесью кислого и инертного газов. Кислород удаляют раскислением. Рафинированный кремний отливают в пруток. Пруток очищают зонной плавкой от Fe, Al, Ti и Ca [9].

Данный способ также не приспособлен для промышленного производства т.к. является трудоемким.

Известен также способ вакуумной очистки кремния путем расплавления в тигле с использованием электронно-лучевого нагрева и выдержки для удаления примесей, при этом процесс осуществляют в три стадии, на первой стадии в глубоком вакууме удаляют примеси, имеющие упругость паров выше, чем упругость паров кремния, на втором этапе в вакуумную камеру вводят окислители типа паров воды для образования окислов примесей, упругость паров которых ниже упругости паров кремния, и последующего удаления окислов по аналогии с первой стадией, на третьей стадии проводят направленную кристаллизацию расплава для оттеснения примесей, например металлов, в последнюю часть кристаллизуемого объема, которую затем и удаляют [10].

Недостатками данного метода являются использование для проведения процесса стандартной аппаратуры электронно-лучевой плавки, включающей металлические (обычно медные) водоохлаждаемые тигли. В результате использования этой аппаратуры расплавленный кремний, находясь в контакте со стенками тигля, загрязняется различными примесями. Кроме того, процесс обычно ведут сканированием луча по поверхности расплава, что приводит к более или менее равномерному разогреву кремния чуть выше температуры плавления. В результате, с одной стороны, увеличиваются энергозатраты на проведение процесса очистки от примесей с высокой упругостью паров, с другой стороны,

отсутствует перегрев расплава, который ускоряет процесс испарения упомянутых примесей [11].

В настоящее время все еще остаются актуальными вопросы выбора наиболее оптимального способа селективной очистки кремния от примесей с целью его использования в тех областях техники, которые предъявляют высокие требования к чистоте металла.

Библиографический список

1. Технология выплавки технического кремния / под ред. О.М. Каткова. – Иркутск: ЗАО «Кремний», 1999. – 245с.
2. Немчинова Н.В., Бельский С.С., Тимофеев А.К. Исследование процесса карботермического получения кремния в электродуговых печах // Технология металлов. – 2012. – №6. – С. 3–9.
3. <http://www.freepatent.ru/patents/2445258>.
4. <http://metal-archive.ru/metallurgiya-chistyh-metallov/2272-ochistka-kremniya-kristallizacionnymi-metodami.html>.
5. <http://www.freepatent.ru/patents/2445258>.
6. <https://3ys.ru/organicheskie-i-magnitnye-materialy/trudnosti-ochistki-kremniya.html>.
7. WO 9703922 A1 от 14.05.95.
8. EP 0855367 A1, от 29.07.1998.
9. RU 2154606 C2 от 20.08.2000.
10. US 2007077191 от 05.04.2007.
11. <http://bankpatentov.ru/node/30120>.

УДК 546.28

ПРОИЗВОДСТВО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Е.В. Кавандина¹, С.С. Бельский²

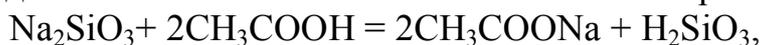
¹ ст. гр. МЦМ-18, ИРНИТУ, e-mail: Ekaterina.Kavandina@rusal.com

² к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: bss@istu.edu

Диоксид кремния относится к группе кислотных оксидов, имеет несколько полиморфных модификаций, самая распространенная из которых α -кварц, при температуре выше 573°C обратимо переходит в β -кварц. При дальнейшем повышении температуры кварц перейдет в тридимит и кристобалит, которые устойчивы при высоких температурах и низких давлениях.

Получение искусственного (синтетического) диоксида кремния возможно путем нагревания кремния до температуры 400-500°C в атмосфере кислорода при этом кремний окисляется до SiO₂.

В лабораторных условиях синтетический диоксид кремния может быть получен действием кислот на силиконовые соли по реакции:



кремниевая кислота сразу разлагается на воду и SiO_2 , который выпадает в осадок.

Диоксид кремния применяют в производстве стекла, керамики, абразивов, бетонных изделий, для получения кремния, как наполнитель в производстве резин, при производстве кремнеземистых огнеупоров и т.д. Кристаллы кварца обладают пьезоэлектрическими свойствами и используются в радиотехнике, ультразвуковых установках, зажигалках. Диоксид кремния является главным компонентом почти всех горных пород. Аморфный не пористый диоксид кремния применяется в пищевой промышленности в качестве вспомогательного вещества, препятствующего слеживанию и комкованию, в фармацевтической промышленности в качестве вспомогательного вещества, а также пищевой добавки и лекарственного препарата в качестве энтеросорбента, более известного под торговым названием «Полисорб». Пленки диоксида кремния используют в качестве изолятора при производстве микросхем. С каждым годом отраслей применения диоксида кремния становится все больше. В последние годы повысился интерес к получению наноструктурных кремнийсодержащих материалов в связи с перспективами их широкого практического использования. Возобновляемым сырьевым источником для получения нанопорошка кремния являются отходы производства риса – рисовая шелуха, которая состоит из целлюлозы, лигнина и диоксида кремния и содержит последнего 90–98 % [1-4].

Известен способ переработки отходов производства риса, преимущественно шелухи, с целью получения диоксида кремния, согласно которому проводят сжигание сырья в неподвижном слое при температуре около 600°C . Способ осуществляют в печи, представляющей собой камеру сгорания, в которую послойно загружают шелуху риса, отделяя слои сырья друг от друга прослойкой, состоящей из карбида кремния и/или углерода. Внутри камеры расположены вентиляционные трубы с отверстиями для подвода воздуха для горения. Сырье загружают таким образом, чтобы трубы находились по центру слоя, обеспечивая сгорание сырья одновременно сверху и снизу слоя, при этом температура горения регулируется скоростью подачи воздуха. После сгорания загруженной массы ее обрабатывают непосредственно в камере слабым раствором кислоты, затем водой, после чего массу выгружают, сушат и подвергают дроблению [5].

Недостатками данного способа получения диоксида кремния являются длительность, сложность и цикличность процесса, сопровождаемого периодической загрузкой и выгрузкой сырья,

невозможность обеспечить равномерное протекание процесса горения во всем слое, что приводит к потерям сырья и низкой чистоте получаемого продукта за счет присутствия примеси кристаллического диоксида кремния и углерода.

Известен способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи путем сжигания предварительно подготовленного сырья в вихревом потоке. Способ осуществляют при температуре 700-800°C в циклонной печи в атмосфере горячего окислительного газа. Сырье и воздух подают в зону горения тангенциально, а образующаяся зола выносится газовым потоком в циклонный очиститель газа, где происходит разделение твердых (зола и несгоревшие частицы) и газообразных фаз [6].

Однако высокая скорость термоллиза частиц сырья в вихревом потоке и нестабильность горения из-за низкой теплотворной способности и высокой зольности сырья, а также относительно высокая рабочая температура процесса не позволяют реализовать оптимальный температурный режим горения и, следовательно, получить кремниевую золу однородного состава без примеси кристаллической фазы диоксида кремния.

Известен также способ получения аморфного диоксида кремния путем двухстадийного обжига отходов рисового производства, включающего стадию обугливания исходного сырья при температуре 120-500°C и последующую стадию окислительного обжига при температуре 500-800°C, которую осуществляют в условиях кипящего слоя, предусматривающего подачу горячего окислительного газа снизу через слой сырья. При этом для получения особо чистого диоксида кремния сырье предварительно промывают водой и/или минеральной кислотой, затем проводят обугливание, измельчение полученной золы и только после этого осуществляют окислительный обжиг в кипящем слое. Заданный интервал температур поддерживают регулированием скорости подачи воздуха и сырья [7].

Однако из-за свойств перерабатываемых отходов, являющихся мелкодисперсным материалом с малой насыпной массой, при проведении окислительного обжига в “кипящем слое” затруднительно создать условия для их равномерного сгорания и достижения стабильного качества получаемого аморфного диоксида кремния. Возможен также унос частиц сырья, что снижает выход конечного продукта. Кроме того, известный способ получения аморфного диоксида кремния является достаточно сложным и трудоемким, т.к. процессы обугливания, измельчения обугленного продукта и последующего окислительного обжига осуществляются в отдельных технологических объемах. При этом одноразовая загрузка не позволяет создать непрерывный процесс.

Возможно также получение диоксида кремния и другими способами, например, его получение можно осуществлять из отходов ферросплавного

производства. По данному способу отходы ферросплавного производства обрабатывают раствором щелочи при концентрации Na_2O 50-150 г/л, температуре 100-120°C при соотношении жидкого к твердому 3:1 в течение 1,5-2 ч, охлаждают ниже температуры 100°C и фильтруют, очищенную жидкую фазу нагревают до температуры 50-60°C, добавляют минеральную кислоту до получения $\text{pH}=5-6$, фильтруют, полученный осадок промывают и сушат. Преимущества данного способа заключаются в увеличении выхода готового продукта, удешевлении и упрощении процесса, повышении чистоты конечного продукта, сокращении времени технологического процесса. Кроме того, предлагаемый способ позволяет получать диоксид кремния из отходов, которые идут в отвалы и загрязняют окружающую среду [8].

Известен также способ получения диоксида кремния из кислых стекловатых горных пород, включающий измельчение кремнеземсодержащего сырья, обработку минеральной кислотой, фильтрацию, промывку и сушку. В качестве исходного кремнеземсодержащего сырья берут кислую стекловатую вулканическую породу, до обработки минеральной кислотой ее предварительно обрабатывают при 100-180°C раствором щелочи при концентрации Na_2O 100-200 г/л и соотношении Ж:Т=2-4 в течение 1-5 ч с последующим удалением твердого осадка из жидкой фазы, затем последнюю подвергают магнитной обработке при напряженности электромагнитного поля 500-1100 кА/м и скорости прохождения жидкой фазы через электромагнитное поле 2-4 м/с, нагревают до кипения и добавляют смесь оксида кальция и нитрата алюминия при массовом соотношении добавок 1:0,1-1,0 и количестве смеси 0,3-0,5 г/л, кипятят 10-20 мин, затем полученную массу фильтруют и полученное очищенное жидкое стекло подвергают обработке минеральной кислотой [9].

Недостатками такого способа являются сложность технологического процесса, предусматривающего добычу полезного ископаемого, его предварительное дробление, а также многоступенчатость (сложность) технологического процесса получения диоксида кремния. Кроме того, в известном способе выход годного составляет всего 40%. Остальные 60% сырья идут в отходы, что приводит к загрязнению окружающей среды за счет увеличения отвалов.

Известен способ получения диоксида кремния из жидкого стекла, включающий его осаждение из раствора жидкого стекла карбонизацией, фильтрацию, промывку и распылительную сушку [10].

Недостатками известного способа являются низкий выход конечного продукта и низкая чистота целевого продукта.

Известен способ получения диоксида кремния из природного сырья, включающий гидротермальную переработку перлита, отделение осадка и его переработку минеральной кислотой [11].

Недостатками известного способа являются низкий выход конечного продукта, наличие большого количества примесей в нем и низкое содержание SiO₂ в целевом продукте.

Библиографический список

1. Бекболоткызы Б., Мурзубраимов Б.М. Продукты пиролиза рисовой шелухи. Известия НАН КР. – 2010. № 3. - С.125–128.
2. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса. ЖПХ. - 2005. - т.78. № 2. - С. 324–328.
3. Римкевич И.С., Пушкин А.А., Гиренко И.В. Синтез и свойства наночастиц аморфного SiO₂. Неорганические материалы, 2012, том 48, № 4. - С.423–428.
4. Бекболот кызы Б. Наночастицы аморфного диоксида кремния // Молодой ученый. - 2016. - №21. - С. 37-39.
5. Патент KR № 86-104705, опубликовано 18.05.1988.
6. Патент US № 3959007, опубликовано 25.05.1976.
7. Патент RU № 2061656, опубликовано 10.06.1996.
8. Патент RU № 2237015, опубликовано 27.09.2004.
9. Патент GB 589636, опубликовано 25.06.1947.
10. Патент US 6395249, опубликовано 28.05.2002.
11. Патент JP 52013497, опубликовано 01.02.1977.

УДК 669.2

ПЕРЕРАБОТКА ФЕРРОЗОЛОТЫХ РУД

А.В. Тынин¹, В.В. Жмурова²

¹студент гр.Мцм-17, ИРНИТУ, e-mail: tyinin_a@mail.ru

²старший преподаватель кафедры МЦМ, ИРНИТУ e-mail: v_pichugina@mail.ru

Упорными считают руды, цианирование которых дает неудовлетворительные технико-экономические показатели: извлечение золота ниже 90% при измельчении 0,074 мм; полнота осаждения цинком ниже 96%, расход цианида более 1 кг/т руды; сюда же относят сырье, дающее трудно сгущаемые и фильтруемые пульпы. Чисто кварцевых руд с крупным золотом и других легко цианирующихся остается все меньше, а необходимость переработки упорных руд постоянно возрастает. Среди последних различают породы с тонковкрапленным золотом или содержащие его в виде теллуридов, пирротиновые, железистые, медистые,

сурьмянистые, мышьяковистые, углистые, а также включающие много тонких шламовых частиц.

Руды с тонковкрапленным золотом бывают кварцевые либо сульфидные. Первые требуют тонкого помола (до $—0,04$ мм), который обходится дорого; пульпы трудно обезвоживать. Расходы на измельчение и отделение растворов возрастают до 60% от общих затрат на переработку вместо обычных 30–40%. Применение самоизмельчения несколько сокращает затраты. Сульфидные руды с мелким вкраплением золота в пирите или арсенопирите флотировать. Сульфидный концентрат доизмельчают и цианируют, либо перед этим обжигают в кипящем слое. Диффузия цианида и кислорода через пористую оболочку окислов огарка протекает быстрее, чем через плотные сульфиды. Кроме того, кислород не затрачивается на окисление серы и железа в пульпе. Если окислительный обжиг не дает удовлетворительных результатов, либо золоту сопутствуют небольшие количества цветных металлов, иногда выгоднее хлорирующий обжиг с хлористым натрием или сильвинитом ($KCl \cdot NaCl$) и последующее выщелачивание водой, а затем цианирование. Структура окиси железа получается более пористой, а в водный раствор удается перевести сульфаты и хлориды ценных примесей. При очень высоком содержании сульфидной серы концентрат обжигают дважды — сначала без добавки хлоридов до 2–3% серы, а затем хлорируют [1].

Руды этого типа образовались в результате окисления верхней части сульфидных месторождений. Основная причина упорности феррозолотых руд — это содержание в них значительного количества плотных оксидов и гидроксидов железа (гетит, лимонит, магнетит и др.), с которыми ассоциирована определенная часть присутствующего в руде золота. Связь золота с этими минералами может быть различной. В одних случаях окисленные соединения железа покрывают поверхность золотинок плотными пленками («ржавое» золото), затрудняя доступ цианистых растворов к поверхности металла; в других золото образует тонкую вкрапленность в зернах гетита и лимонита и не может быть вскрыто измельчением.

Технологические схемы переработки золотых руд отличаются большим разнообразием. Выбор той или иной схемы зависит от многих факторов, из которых главными являются характер золота в руде, прежде всего его крупность; вещественный состав руды; характер минералов, с которыми ассоциировано золото (обычно кварц или сульфиды); присутствие в руде других ценных компонентов; присутствие компонентов, осложняющих технологию обработки. В технологический процесс извлечения золота из рудного сырья входят подготовительные (дробление, измельчение), обогатительные (гравитационное обогащение, флотация и т. д.) и металлургические (амальгамация, цианирование, плавка, обжиг и т. д.) операции. Выбранная технологическая схема должна обеспечивать высокое извлечение золота, комплексное использование

сырья (т. е. попутное извлечение из руды других ценных компонентов), минимальные удельные затраты материальных, энергетических и трудовых ресурсов, минимальное загрязнение окружающей среды отходами производства. Конечной продукцией золотоизвлекательных предприятий является черновое золото или богатые золотосодержащие осадки. Дальнейшая переработка этих продуктов осуществляется на специализированных аффинажных заводах с получением золота и серебра высокой чистоты [2].

Ферро-золотые руды содержат золото, ассоциированное с гидратированными окислами железа, наиболее эффективно подготавливать такие руды к цианированию термической обработкой (прокалкой) при относительно невысоких температурах (200 — 300 °С). При нагревании руды разлагаются гидроксидами железа. В результате удаления кристаллизационной воды из плотных зерен лимонита или гетита образуются сравнительно пористые зерна гематита, не препятствующие растворению золота. Термическую обработку можно осуществлять в печах различного типа, в частности трубчатых вращающихся печах [3].

Типичный пример прокалки для вскрытия золота, связанного с гидроксидами железа, обработка ферро-золотой руды на Коннемара Голд Майнз, осуществляемая с 1920 г. Поступающая на фабрику руда представляет собой тонкозернистую массу кварцевых зерен с большим количеством оксидов и гидроксидов железа, содержащих включения золота.

После грубого измельчения в руда проходит через грохоты с ячейками размером 40 мм. Верхний продукт грохота возвращают на доизмельчение, а нижний поступает на прокалку в обжиговую печь, представляющую собой обыкновенный сушильный барабан, похожий на обычно используемые для сушки флотационных концентратов. Время прохождения рудой всей длины барабана составляет 0,5 ч. Температура прокалки 200—300° С. Горячая руда имеет черный цвет и характеризуется большим количеством трещин, образующихся в результате быстрого удаления кристаллизационной влаги. Прокаленную руду цианируют методом перколяции. Продолжительность контакта руды с первым раствором NaCN составляет 12 ч, после чего загрузка осушается и в чан заливают свежую порцию раствора. Общая продолжительность обработки руды составляет 10 дней. Количество используемых растворов 1,25 м³/т [1].

Переход на новую схему позволил повысить общее извлечение золота в цикле цианирования с 67 до 86%. При этом себестоимость обработки 1 т руды осталась примерно на прежнем уровне, так как оказалось возможным скомпенсировать затраты на осуществление прокалки экономией в результате исключения из технологической схемы

операции измельчения руды. Таким образом, все дополнительно извлеченное золото по существу чистый доход предприятия.

Принципиально для прокалки руды, кроме барабанных и шахтных печей, можно использовать также и другие аппараты. В частности, термическую обработку мелкой руды или концентратов обогащения, содержащих «ржавое» золото, можно осуществить в печах КС, где прокалку материала при необходимости можно совместить с сушкой. При этом применение аппаратов КС в ряде случаев может оказаться более экономичным по сравнению с использованием барабанных печей.

Ферро-золотые руды, наиболее эффективно подготавливать к цианированию термической обработкой (прокалкой) при относительно невысоких температурах (300 — 350 °С).

Библиографический список

1. *Металлургия благородных металлов. Учебник для вузов / Масленицкий И. Н., Чугаев Л. В., Борбат В. Ф. и др./Под редакцией Чугаева Л. В. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Metallurgia. — 1987 — 432 с.*

2. http://sinref.ru/000_uchebniki/03400metallurg/031_tehnika_izvlechen_zolota_iz_rud/056.htm

3. <https://metallurgy.zp.ua/maslenitskiy-i-i-i-dr-metallurgiya-blagorodnyh-metallorv/>

УДК 544-971

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА И СВОЙСТВ КАТАНКИ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СЕРИИ 8XXX

Е.В. Кавандина¹, С.С. Бельский²

¹ ст. гр. МЦМ-18, ИРНИТУ, e-mail: Ekaterina.Kavandina@rusal.com

² к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: bss@istu.edu

В связи с изменением внешнего контекста, влияющего на современное производство электропроводов, а так же полуфабрикатов для их создания, актуальным является вопрос о разработки новых технологий производства. Перспективы расширения рынков сбыта проводов с новыми свойствами, прежде всего в замене алюминиевых линий электропередач, выработавших свой ресурс, переводе линий электропередач на изолированные провода или провода со специальными свойствами (стойкими к погодным условиям, обледенению, условиям высокой вибрации, высокой или низкой температуре). В связи с низкой стоимостью проводов из алюминиевых сплавов по сравнению с медными также

имеется перспектива замены части медных силовых кабелей на кабели с использованием проводов из новых алюминиевых сплавов [1].

Для изготовления катанки из алюминия и сплава АВЕ, имеющей большие объемы производства, применяется метод непрерывного литья и прокатки на литейно-прокатных агрегатах. Недостаточная прочность алюминиевой проволоки, изготовленной из такой катанки, даже при нормальной температуре эксплуатации под воздействием длительной нагрузки может привести к ее разрушению. При этом чем больше температура, тем ниже ее стойкость [2].

С целью повышения эффективности получения катанки электротехнического назначения из новых алюминиевых сплавов, которые активно внедряются в настоящее время для производства электропроводников с новыми электрофизическими и эксплуатационными свойствами на Иркутском алюминиевом заводе, учеными кафедры обработки металлов давлением совместно с сотрудниками ООО «РУСАЛ ИТЦ» были разработаны новые сплавы серии 8XXX [3].

Сплавы из алюминия серии 8XXX получают методом непрерывного литья и прокатки (установка СЛиПП) с мощностью приводного электродвигателя 45 кВт (рис.1) [4].



Рисунок 1 - Установка СЛиПП

Данные по химическому составу катанки из алюминиевых сплавов серии 8XXX приведены в таблице 1 [5].

Таблица 1 – Химический состав катанки

Марка катанки	Массовая доля, %, не более										
	Al	основных компонентов		примесей						Прочих компонентов, не более	
		Fe	Cu	Si	Mg	Cu	Zn	Ga	Сумма Ti, V, Cr, Mn	каждого	всего
8176	Основа	0,40—0,65	—	0,07	0,02	0,01	0,04	0,02	0,015	0,03	0,15
8030	Основа	0,35—0,55	0,15—0,20	0,07	0,02	—	0,04	0,02	0,015	0,03	0,10

Для подтверждения заявленных прочностных характеристик был проведен сравнительный анализ свойств проволоки, полученной из медной катанки и катанки из алюминиевых сплавов [6].

Таблица 2 – Количество двойных перегибов ТПЖ образцов кабелей до разрушения

Токопроводящая жила	Материал жил	Число перегибов
Однопроволочная, сечение 2,5 мм ² (класс 1)	АЛКП-ПТ	5
	8176	14
	8030	12
	Медь	10

Согласно приказу Минэнерго №48813 от 16.10.2017 утверждены требования к обеспечению надежности энергетических систем, на основании которых электропровода с алюминиевыми жилами серии 8XXX признаны применимыми в качестве проводки для жилых и общественных зданий [7].

Таким образом, по результатам работы можно сделать выводы:

1. катанка из алюминиевых сплавов серии 8XXX производится по современным технологиям методом непрерывного литья и прокатки (СЛиПП) и имеет повышенные прочностные характеристики

2. катанка из алюминиевых сплавов серии 8XXX может применяться для электротехнического назначения в жилых и общественных зданиях;

3. ТПЖ, изготовленные из катанки из алюминиевых сплавов серии 8XXX менее подвержены разрушению в сравнении с образцами из медной катанки или алюминиевой марки АКЛП-ПТ.

Библиографический список

1. Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Трифоненков Л.П., Первухин М.В., Баранов В.Н., Лопатина Е.С., Довженко П.Н., Беспалов В.М. Исследование структуры металла и оценка свойств опытных образцов из сплава системы Al-Zr для производства электропроводников с помощью методов литья и обработки давлением // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, 2012. – с. 51-55

2. Грищенко, Н.А. Механические свойства алюминиевых сплавов: монография // Грищенко Н.А., Сидельников С.Б., Губанов И.Ю. и др. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2012. – с. 196

3. Пат. 2458151 Российская Федерация, МПК С21С 1/02. Алюминиевый сплав / Баранов В.Н., Биронт В.С., Довженко Н.Н., Падалка В.А., Сидельников С.Б., Трифоненков Л.П., Фролов В.Ф., Чичук Е.Н.; заявитель и патентообладатель ООО «ОК РУСАЛ ИТЦ» (RU). – № 2010150493/02; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 22.

4. Пат. 2457914 Российская Федерация, МПК В21С 3/00. Устройство для непрерывного литья, прокатки и пресования цветных металлов и

сплавов / Баранов В.Н., Биронт В.С., Довженко Н.Н., Падалка В.А., Сидельников С.Б., Трифоненков Л.П., Фролов В.Ф., Чичук Е.Н.; заявитель и патентообладатель ООО «ОК РУСАЛ ИТЦ» (RU). – № 2457914; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 22.

5. ГОСТ Р 58019-2017 Катанка из алюминиевых сплавов марок 8176 и 8030 – с. 2

6. Сидельников С.Б., Самчук А.Л., Сидельников А.С., Ворошилов Д.С., Беспалов В.М., Трифоненков А.Л. Исследование реологических свойств электротехнической катанки из сплавов алюминия с переходными и редкоземельными металлами, полученной методами непрерывного литья и обработки под давлением // Вестник ЮУГУ. Серия: металлургия № 2. 2015. С. 89-95

7. Приказ Минэнерго №48813 от 16.10.2017

УДК 669.713.72

СОВРЕМЕННАЯ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНОДНОЙ МАССЫ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

В.И. Табаков¹, Н.В. Немчинова²

¹ магистрант гр. МЦм-18-1 ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск, e-mail: tabakov2012@mail.ru

² д.т.н., профессор, заведующая кафедрой металлургии цветных металлов ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск, e-mail: ninavn@istu.edu

Основными экологическими задачами современного производства, требующими решения в кратчайшие сроки, должны стать оценка фактического состояния окружающей среды, выявление путей снижения негативного воздействия на природу, реконструкция производств с учетом требований природоохранного законодательства, внедрение экологически чистых технологий. Современные технологии алюминиевого производства негативно влияют на окружающую среду - загрязнение почв по причине массового складирования отходов, сброс недостаточно обработанных производственных вод в естественные водоемы, выбросы в атмосферу целого спектра токсичных веществ: фтористый водород, бензапирен, диоксид серы и другие [1].

В связи с этим в алюминиевой отрасли встает вопрос не только о применении наиболее экономически малозатратных технологий получения алюминия, но и технологий, которые отвечали бы современным требованиям по охране окружающей среды. Таким образом, современная тенденция развития алюминиевой отрасли — поиск и внедрение

высокоэффективных технологий производства алюминия с обеспечением экологической безопасности.

Сырьем для производства анодной массы и обожженных анодов служат электродные каменноугольные пеки (КП) и электродные коксы (нефтяные или пековые) [2]. Главным недостатком каменноугольного пека является высокая канцерогенная активность, обусловленная спецификой химического состава и значительным содержанием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и фенолов, усиливающих действие ПАУ.

В 1970 гг. японской фирмой «Sumitomo» создан метод «сухого» анода, основная идея которого заключается в уменьшении до 27–29 % содержания каменноугольного пека в анодной массе. Снижение количества связующего, применение пека с повышенной температурой размягчения привели не только к сокращению энергетических затрат, но и к улучшению экологической обстановки на производстве в целом. Это позволило продлить существование технологии, использующей ванны с анодом Содерберга, до настоящего времени.

Следующий шаг в ее модернизации заключается в разработке новых подходов к изготовлению анодной массы. Для улучшения экологических и технико-экономических показателей предприятий, использующих электролизеры с анодом Содерберга, предложена принципиально новая технология «коллоидного» анода, разработанная российскими специалистами в последние годы [3].

Ее реализация предусматривает создание и проведение следующих основных технических решений и контрольных мероприятий:

- снижение содержания каменноугольного пека в анодной массе до 24 %;
- переход на шихту из нефтяного кокса с повышенным содержанием пылевой фракции крупности $-0,045$ мм;
- создание нового передела предварительного смешения пылевой фракции кокса со связующим под воздействием гидроударно-кавитационного поля для получения гомогенной пылепекковой композиции (ППК).

Для получения более экологичного композиционного сырья – пека – необходимо создание новых рецептур, которые удовлетворяли бы сегодняшним требованиям.

В России в промышленных масштабах гибридные пеки не производятся, но существует ряд разработок по данной тематике, в которых предлагается смешение КП и нефтяных пеков (НП): ультразвуковое, механическое, гидроударное – кавитационное поле и др.

Одним из путей улучшения свойств связующего для производства «сухой» анодной массы, а также получения более экологически чистого связующего и снижения за счет этого выбросов ПАУ может быть использование смесей высокотемпературного каменноугольного пека и модифицированной тяжелой смолы пиролиза (МТСП) [4].

Получение композиционного сырья нового поколения на основе смесей высокотемпературного каменноугольного пека и тяжелой смолы пиролиза (ТСП) является одним из путей улучшения свойств связующих компонентов при производстве сухой анодной массы.

Термический пиролиз углеводородного сырья – это основной способ получения низкомолекулярных олефинов – этилена и пропилена. Вместе с газообразными углеводородами получают побочный продукт – тяжелую смолу пиролиза (ТСП), фракцию с температурой кипения более 200°C, которую выделяют при ступенчатой конденсации парогазовой смеси продуктов пиролиза. ТСП представляет собой смесь полиароматических конденсированных углеводородов.

Для получения нового гибридного связующего в лабораторных условиях была испытана добавка ТСП к сухой анодной массе. В состав ТСП входит большое количество полициклических ароматических и непредельных углеводородов, вступающих в реакции поликонденсации и уплотнения и приводящих к получению продуктов с хорошими связующими и спекающими свойствами.

Еще одним достоинством ТСП является низкое содержание серы, что определяет вероятность получения композиционных углеродных материалов с малым содержанием серы из смолы пиролиза. Это имеет большое значение в технологии производства и экологической ситуации в цехе электролитического получения алюминия.

Результаты исследований свидетельствуют (таблица 1), что при соответствии качественных показателей пека требованиям стандарта получаемая анодная масса имеет достаточно высокую механическую прочность и реакционную способность. В то же время химическая активность анодной массы, оцениваемая по показателю разрушаемости в токе CO_2 , которая во многом определяет технологию электролиза и расход анода, является главным критерием оценки качества анодной массы. Поэтому часто возникают проблемы, связанные с повышенным ценообразованием и, как следствие, с расстройством технологии электролиза, снижением технико-экономических показателей процесса, повышенным расходом анодной массы, ухудшением экологии. Исходя из этого, при подборе электродного сырья, технологических норм его подготовки и структуры анодной массы прежде всего необходимо руководствоваться требованиями достижения наименьшей разрушаемости анодной массы в токе CO_2 .

По своей химической активности анод не является неоднородным, поэтому более реакционноспособный кокс из связующего вступает во взаимодействие в первую очередь с оксифторидными комплексами криолит-глиноземного расплава[5].

Таблица 1

Физико-химические свойства сухой анодной массы

Содержание смолы пиролиза, %	Содержание связующего, %	Кт, %	Удельное электросопротивление, мкОм·м	Кажущаяся плотность г/см ³	Предел прочности на сжатие, МПа	Реакционная способность в токе СО ₂ , мг/см·ч	Пористость, %
–	26	1,40	71,0	1,52	38,4	43,6	24,49
1	25,74	1,59	74,52	1,48	35,6	43,3	26,65
5	24,7	1,39	76,61	1,48	28,7	39,5	26,85
10	23,4	1,66	70,37	1,48	23,0	37,0	26,68

В конечном итоге показана возможность, и целесообразность применения высокотемпературного каменноугольного пека в смеси с тяжелой смолой пиролиза в качестве связующего в анодной массе для электролиза криолит-глиноземного расплава при установке ванн с анодом Содерберга. Это позволит повысить экологию производства алюминия (в частности, уменьшить количество вредных соединений в воздухе рабочей зоны), а также практически использовать нецелевой продукт нефтепереработки – тяжелую смолу пиролиза.

Библиографический список

1. Нарасимхараган Р.К. Проблемы энергетики и охраны окружающей среды в алюминиевой промышленности: обзор// «Алюминий Сибири»: матер. междунар. совещ., 2008. – 450 с.
2. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М., Минцис М.Я., Сиразутдинов Г.А. Производство цветных металлов и сплавов // Наука, 1999.-188 с.
3. Фризоргер В.К., Храменко С.А., Анушенков А.Н. Основные принципы технологии коллоидного анода // Цветные металлы. – 2007. – № 12. – С. 57–60 с.
4. Зельберг И.С. Контроль и снижение выбросов перфторуглеродов на предприятиях алюминиевой промышленности // Электротехнология легких металлов: сб. науч. трудов, 2004. – 238 с.
5. Дошлов О.И., Чижик К.И., Дошлов И.О., Подгорбунская Т.А., Афанасьева Р.С. Современная ресурсосберегающая технология получения анодной массы в металлургическом производстве // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2018. Т. 22. №7 (138). – С. 181-192 с.

УДК 669.71; 54.062

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ α - Al_2O_3 В ГЛИНОЗЕМЕ

А.В. Таскина¹, А.А. Тютрин²

¹ студент гр. МЦМ-18-1, ИРНИТУ, e-mail: anna.taskina@rusal.com

² Доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: an.tu@inbox.ru

Современный уровень техники в области алюминиевого производства требует более точного и эффективного контроля и управления процессом электролиза. Для осуществления эффективного управления электролизом необходимы точные и оперативные данные по составу сырья, электролита, образовавшихся отходов алюминиевого производства.

Получение точной информации о содержании α - Al_2O_3 в глинозёме позволяет определить ряд показателей, таких как скорость растворения в электролите, способность образовывать устойчивую корку на поверхности электролита, текучесть [1].

Получение точной информации о содержании глинозема в электролите – одно из необходимых условий контролируемого хода процесса электролиза. Количество глинозема в ванне характеризует эффективность ее работы и дает возможность судить о времени наступления анодного эффекта – практически мгновенного повышения напряжения от 4,1–4,3 В (при нормальном ходе процесса) до 35–60 В. Это отрицательно влияет на технико-экономические показатели электролиза алюминия, приводя к повышению расходов электроэнергии, угольного анода и фтористых солей, снижению производительности электролизера [1].

Наиболее перспективным методом для промышленного использования является определение содержания оксида алюминия с использованием рентгеновских методов анализа, обеспечивающих наибольшую (на сегодняшний день) точность и достаточную экспрессность определения [2].

Метод XRF применяется при определении оксида алюминия в электролите [3], а также определение криолитового отношения алюминиевых ванн [4]. Для определения α - Al_2O_3 в глинозёме разработана методика на основе использования данного метода и выпущен ГОСТ 6912.2-93 [5].

Для внедрения в промышленное производство указанного метода в данной работе была разработана методика определения α - Al_2O_3 в глинозёме на рентгеновском спектрометре ARL 9900 XRD.

Основные характеристики спектрометра следующие: потребляемая мощность до 600 Вт, высокоэффективная рентгеновская трубка с Rh анодом и тонким торцевым Be окном (75 мкм) и воздушным охлаждением; номинальный режим работы рентгеновской трубки: напряжение 30 кВ, сила тока 60 mA, мощность до 37 Вт, детектор Kr - 5deg. Спектрометр снабжён магазином для автоматической подачи на 25 образцов.

Полная картина количественного анализа содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глинозёме достигается с помощью автоматизированного программного обеспечения OXSAS™. Программа содержит библиотеку линий анализируемых элементов. При разработке метода использовали межплоскостное расстояние $2,55 \text{ \AA}$ (соответствующее альфа фазе оксида алюминия); значение угла $2\Theta = 118,01^\circ$ (соответствующее альфа фазе оксида алюминия), время регистрации 40 сек.

Концентрацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяли измерением интенсивности дифракционных пиков фаз глинозема (α -фаза), с последующим определением массовой доли альфа-оксида алюминия с помощью градуировочных характеристик. Установление градуировочной характеристики проводили по алгоритму, заложенному в стандартном программном обеспечении OXSAS™. Были получены интенсивности аналитической линии альфа-оксида алюминия в стандартных образцах состава глинозема металлургического [6]. С помощью программы произведен расчёт коэффициентов зависимости интенсивности измеряемой аналитической линии от массовой доли альфа-оксида алюминия в стандартных образцах и построен график (см. рисунок 1).

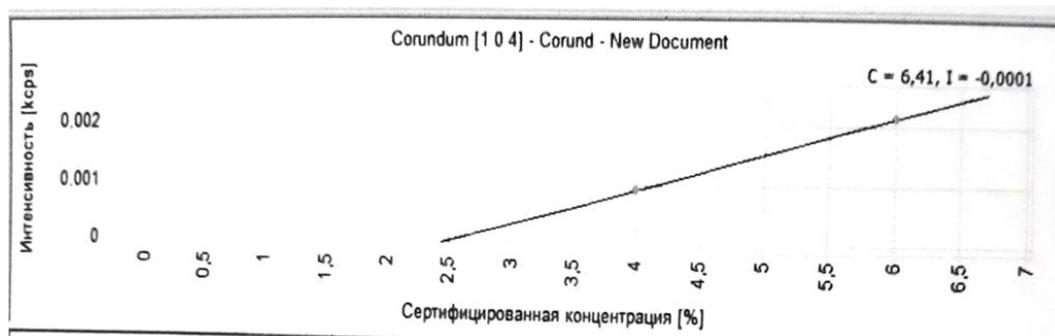


Рисунок 1 – Калибровочный график для определения содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глинозёме

Подготовка проб порошкового глинозёма для проведения анализа проводилась на автоматической линии пробоподготовки фирмы Hersog. Для приготовления прессованных таблеток брали навеску порошковой пробы массой 2,5 г и добавляли связующее вещество (воск) массой 3 г.

Разработанная методика определения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глинозёме на рентгеновском спектрометре ARL 9900 XRD обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений, массовая доля α - Al_2O_3	Среднеквадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_{\text{Г}}$	Среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{\text{РЛ}}$	Границы погрешности методики при доверительной вероятности $P=0,95$, $\pm\Delta_{\text{Л}}$
от 1,5 до 10,0 вкл.	0,18	0,27	0,6
св. 10,0 до 20,0 вкл.	0,26	0,45	1,3
св. 20,0 до 30,0 вкл.	0,46	0,57	1,9

Для доказательства высокой точности разработанной методики определения α - Al_2O_3 в глинозёме на рентгеновском спектрометре ARL 9900 XRD, были проведены исследования отраслевых стандартных образцов (СО) глинозёма, сравнительные данные, которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сравнительные данные, полученные на отраслевых СО по предлагаемой методике

№ отраслевого СО	Аттестованное значение содержания α - Al_2O_3 , %	Полученное по методике значение содержания α - Al_2O_3 , %	Абсолютная погрешность аттестованного значения СО при $P=0,95$, %	Отклонение от аттестованного значения, %
ОСО АЛП 8144-2011	24,6	24,4	1,3	-0,2
ОСО АЛП 8145-2011	18,7	18,9	1,1	-0,2
ОСО АЛП 8149-2011	6,8	6,8	0,8	0
ОСО Г-12-10	1,9	1,92	0,5	+0,2
ОСО Г-15-10	13,0	13,0	0,8	0
ОСО Г-18-10	4,8	4,77	0,6	-0,3
ОСО Г-19-10	23,9	24,2	1,3	+0,3
ОСО Г-20-10	4,5	4,7	0,6	+0,2
ОСО Г-21-10	11,6	11,7	0,9	+0,1
ОСО Г-22-10	7,1	6,9	0,8	-0,2

Сравнение показало, высокую сходимость показателей, полученных по предлагаемой методике определения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глинозёме на рентгеновском спектрометре ARL 9900 XRD, с показателями отраслевых стандартов, аттестованных ФГУП УНИИМ (Уральский НИИ метрологии) химическим методом. В связи с этим, разработанная методика определения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в глинозёме на рентгеновском спектрометре ARL 9900 XRD с выбранными условиями измерения и приготовления излучателей из порошковых проб с добавлением связующего вещества может быть рекомендована к широкому внедрению на производстве.

Библиографический список

1. Янко Э.А. Производство алюминия: Пособие для мастеров и рабочих цехов электролиза алюминиевого производства. С.-Петербург, 2007.- 304с.

2. Разработка и уточнение методов анализа продуктов производства алюминия, магния, титана: Отчет ВАМИ по НИР. Тема № 57. Ч. 1. Л.: ВАМИ, 1964.

3. Ершов В.А., Сысоев И.А., Кондратьев В.В. Определение концентрации оксида алюминия в криолит-глинозёмном расплаве// *Металлург*. 2013. № 4. С. 98-102.

4. Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL9800 TAXA с дифракционным каналом: определение криолитового отношения алюминиевых ванн// *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2001. № 7. С. 49.

5. ГОСТ 6912.2-93 Глинозем. Рентгенодифракционный метод определения альфа-оксида алюминия. 1995.С.5.

6. Ревенко А.Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб // *Стандартные образцы*. 2013, № 4. С. 3-11.

УДК 669.713.72

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ВЫЛИВКЕ АЛЮМИНИЯ

А.С. Востриков¹, Н.В. Немчинова²

¹ магистрант гр. МЦм -18-1, ИРНИТУ, e-mail: Volchenok2006@gmail.com

² доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: ninavn@yandex.ru

Несмотря на общую сложную ситуацию на мировом алюминиевом рынке, вызванную экономическими и политическими аспектами, алюминиевая промышленность имеет позитивные тенденции развития в российском сегменте металлургической отрасли: запуск новых

производств, расширение ассортимента выпускаемой продукции и развитие новых сфер применения алюминия, что позволило увеличить потребление этого металла в России на 12 % – до 580 тыс. тонн по итогам 6 месяцев 2018 года.

Объединенная компания (ОК) «РУСАЛ» – лидер мировой алюминиевой отрасли. В 2017 году на долю компании приходилось $\approx 5,8\%$ мирового производства алюминия и $6,3\%$ глинозема. В компании работает около 62 000 человек. Предприятия ОК «РУСАЛ» расположены в 20 странах мира на 5 континентах.

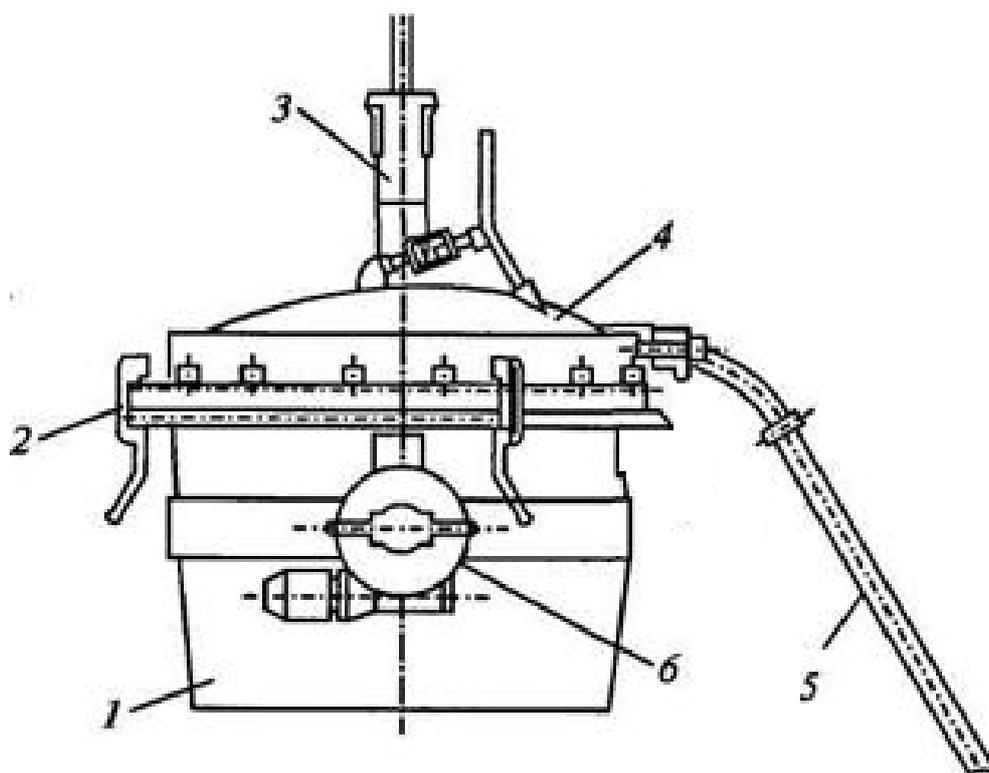
Производство алюминия за девять месяцев, закончившихся 30 сентября 2018 года, составило 2 810 тыс. тонн ($+1,7\%$ по сравнению с аналогичным периодом прошлого года), при этом на сибирские алюминиевые заводы приходится 94% от общего объема производства алюминия. Загрузка предприятий оставалась в среднем на уровне 97% [1].

Единственным промышленным способом получения металлического алюминия является электролиз криолитоглиноземного расплава. Основное сырье для этого процесса – глинозем Al_2O_3 – получают различными гидрохимическими методами путем переработки минералов, содержащих соединения алюминия [2, 3].

Технологический процесс в алюминиевом электролизере – сложный комплекс взаимосвязанных химических, физико-химических и физических процессов. При электролизе на катоде выделяется алюминий, а на аноде – кислород. Алюминий, обладающий большей плотностью, чем исходный расплав, собирается на дне электролизера, откуда его периодически извлекают.

Современное получение алюминия осуществляется путем электролитического разложения глинозема, растворенного в электролите: расплавленном криолите Na_3AlF_6 . Технологический процесс осуществляется при $950^\circ C - 965^\circ C$ в электролизерах [4, 5].

В настоящее время выливку жидкого металла из электролизеров осуществляют, в основном, вакуумными ковшами (рисунок 1) [6].



1 – корпус; 2 – зажим; 3 – траверса; 4 – съемная крышка;
5 – вакуум-носок; 6 – поворотный механизм

Рисунок 1 – вакуум-ковш для выливки алюминия

Перед выливкой проверяют состояние ванны, измеряют уровни металла и электролита, величину осадка. За 5–10 мин до выливки в установленном месте для ввода вакуум-носка пробивают корку электролита, но не топят ее, а извлекают вверх, снимают пену, очищают подину от осадка и подгребают его к борту.

Выливка металла производится через леточное отверстие расположенное в секции газосборного колокола электролизеров с самообжигающимся анодом. Выливщик вводит вакуум-носок в летку, подключает ковш к вакуум-линии и через смотровое стекло следит за заполнением ковша металлом. Электролизник в это время опускает анод, сообразуясь со скоростью выливки и не допуская превышения напряжения на ванне более чем на 0,1–0,2 В выше нормального. На некоторых заводах эту функцию выполняет автоматизированная система управления технологическим процессом (АСУТП). После выливки заданного количества металла отсоединяют шланг от ковша, извлекают носок из летки, закрывается летка, вакуум-ковш транспортируют на средний проход корпуса и далее в литейное отделение.

Расплавленный алюминий в ковшах доставляется в литейный цех алюминиевого завода. На этой стадии металл все еще содержит небольшое количество примесей железа, кремния, меди и других элементов. Но даже

доли процента, входящие на примеси, могут изменить свойства алюминия, поэтому здесь их удаляют методом переплавки в специальной печи при температуре 800°C. Полученный чистый алюминий разливают в специальные формы, в которых металл приобретает свою твердую форму.

При вводе вакуум-носка в летку из-за магнитного поля может произойти его соприкосновение с леточным отверстием газосборного колокола. Длительное соприкосновение вакуум-носка и леточной секции, а также неоднократное воздействие приводит к прогоранию вакуум-носка и преждевременному выходу его из строя, леточное отверстие газосборного колокола выгорает, увеличивается в диаметре, что в свою очередь усложняет герметизацию электролизера после выливки. Вакуум-носок находится под потенциалом катода, а леточное отверстие – под потенциалом анода; из-за разности потенциалов порядка 4,5В происходит воздействие электрической дуги, которая и приводит к данной проблеме.

Проблема прогорания вакуум-носка актуальна и для выливки металла при эксплуатации электролизеров с обожженными анодами. В таком электролизере прогорание вакуум-носка происходит из-за соприкосновения его с анодным блоком.

Еще одной из проблем при выливке алюминия является недолговечность огнеупорной футеровки вакуум-ковша из-за падения горячего расплава с высоты ковша. Огнеупорная футеровка на сегодняшний день служит от 3 до 4 месяцев.

На сегодняшний день ведутся работы по решению данных проблем.

Библиографический список

1. Пресс-релиз «РУСАЛ объявляет результаты второго квартала и первого полугодия 2018г.», с.3. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rusal.ru/>
2. Абрамов В.Я., Николаев И.В., Стельмакова Г.Д. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья: учеб. пособие. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.
3. Минцис М.Я., Николаев И.В., Сиразутдинов Г.А. Производство глинозема: учеб.-произв. издание. – Новосибирск: Наука, 2012. – 250 с.
4. Grjotheim K., Kvande H. Introduction to Aluminium Electrolysis. Dusseldorf Aluminium Verlag, 1993. – 260 p.
5. Электрометаллургия алюминия: учеб. пособие / И.С. Гринберг, В.Г.Терентьев, В.И. Чалых [и др.]. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2009. –350 с.
6. Костюков А.А., Киль И.Г., Никифоров В.П., Вольфсон Г.Е., Рапопорт М.Б., Цыплаков А.М., Гупало И.П., Штерн В.И. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. М., Металлургия, 1971г., с. 276.

УДК 669.71; 54.062

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСТОТЫ МЕТАЛЛА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

С.О. Агафонов¹, А.А. Тютрин²

¹ студент гр. МЦМ-18, ИРНИТУ, e-mail: Sergey.Agafonov2@rusal.com

² к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: an.tu@inbox.ru

Степень чистоты металла представляет большой интерес для работников литейных заводов и производителей металлов, в частности для алюминиевого производства. Чистота металла – это степень загрязненности включениями, определяемая на этапах производства.

В алюминиевой промышленности применяется ряд методов для оценки чистоты металла при производстве алюминиевых сплавов:

- методом K-mold;
- методом определения времени фильтрации расплава на установке Prefil;
- методом определения времени фильтрации расплава на установке IA 500.

Целью испытания методом K-mold является оценка чистоты металла и присвоение класса чистоты. Выполнение оценки чистоты металла основывается на проведении подсчета количества неметаллических включений, видимых невооруженным взглядом, при визуальном осмотре изломов сегментов (рисунок 1), полученных из отливки, изготовленной при помощи изложницы K-mold (рисунок 2) [1].

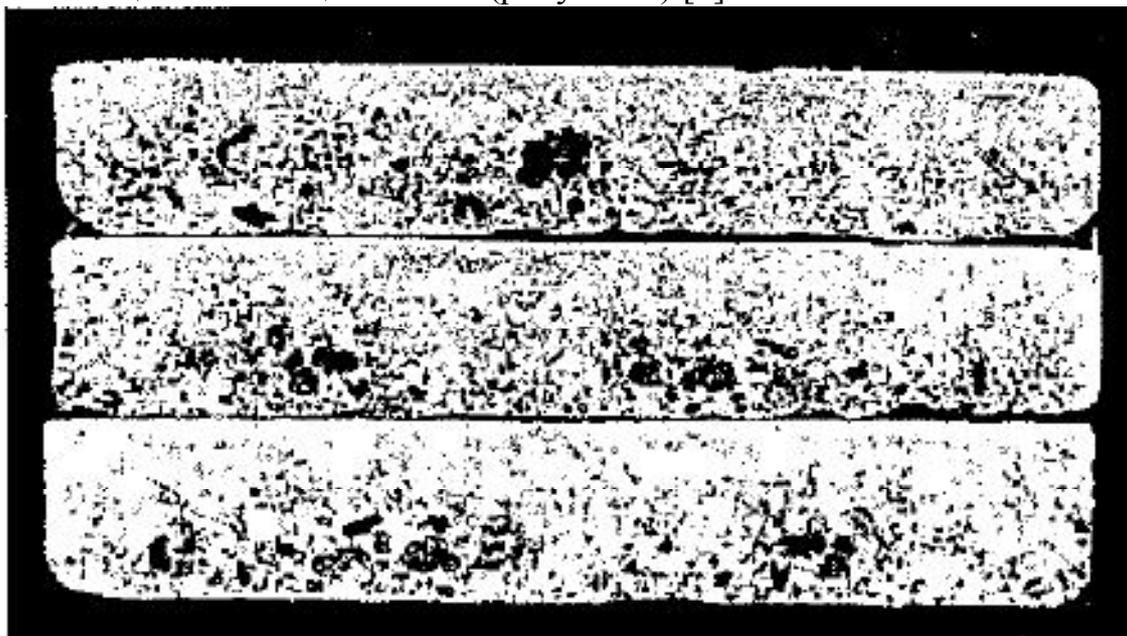


Рисунок 1 – Излом сегментов



Рисунок 2 – Изложница K-mold

Метод оценки чистоты металла методом определения времени фильтрации расплава на установке Prefil широко распространён в Европейской части. Работа измерительного прибора Prefil основана на принципе фильтрации металла под давлением (рис.3).

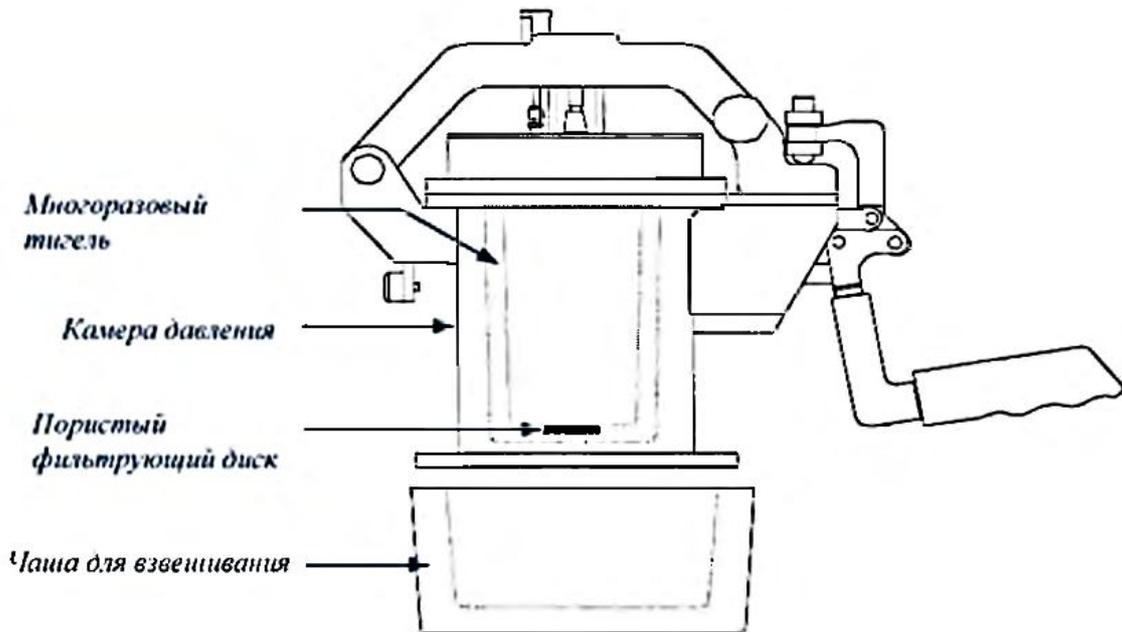


Рисунок 3 – Принцип работы Prefil

Во время проведения теста система постоянно взвешивает металл в чаше для взвешивания и строит кривую набора суммарного веса за прошедшее время. Чем чище образец металла, тем быстрее растет кривая. Полученная кривая сравнивается с контрольной площадью. Если полученная кривая (рисунок 4) находится внутри контрольной площади, чистота металла считается удовлетворительной [2].

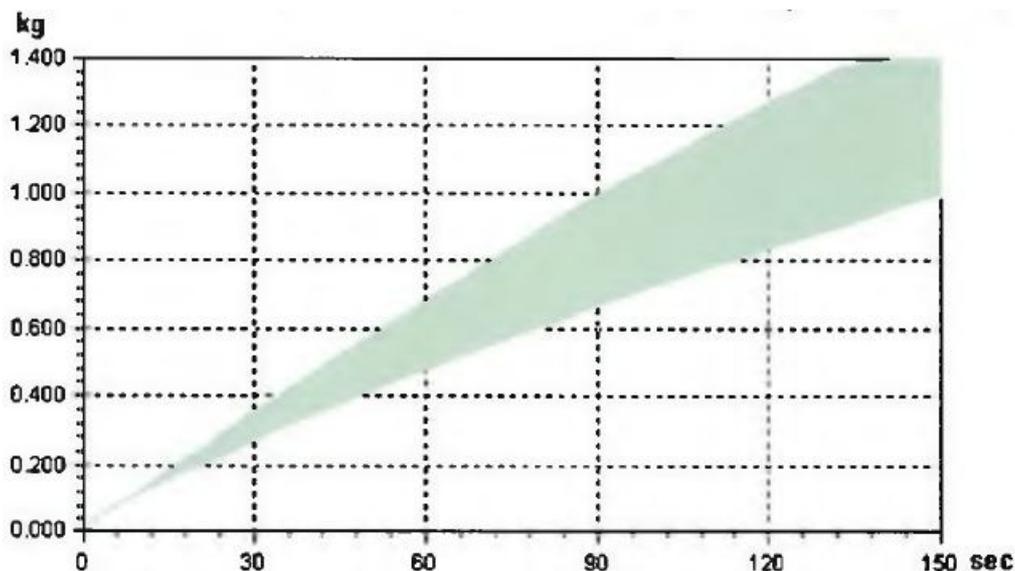


Рисунок 4 – Пример контрольной площади

Оценка чистоты металла методом определения времени фильтрации расплава на установке IA 500 широко распространена в Японии, а так же внедряется в России в ОК РУСАЛ. Установка IA 500 (рисунок 5) предназначена для определения времени фильтрации металла через стандартную пористую мембрану – фильтр под давлением сжатого воздуха по методу OLIN FRIT.

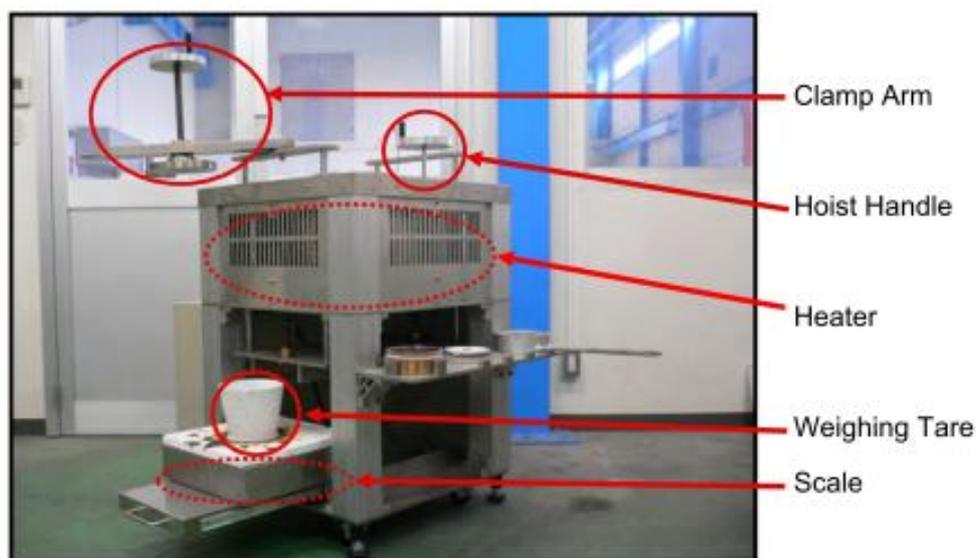


Рисунок 5 – Установка IA 500

Принцип работы установки заключается в следующем:

- исследуемый металл расплавляется в тигле, находящемся во входящей в состав оборудования печи;
- тигель герметизируется и в него подается сжатый воздух;
- жидкий металл под воздействием сжатого воздуха продавливается через фильтр известной проницаемости;

- отфильтровываемый металл взвешивается на весах, расположенных под печью;

- результатом испытания является значение времени прохождения определенной методикой испытания массы металла через фильтр [3].

Все представленные методы исследования внутренней чистоты металла при производстве литейных сплавов можно отнести к экспрессным, но наиболее простым и требующим минимальных затрат является первый метод.

Однако ключевым моментом в выборе метода исследования в алюминиевой промышленности является требование потребителя. На сегодняшний день большинство из них придерживаются метода определения чистоты металла при помощи установки Prefil, в связи с чем этот метод является наиболее популярным в современном мире производства.

Библиографический список

1. ЛЦ «ООО РУСАЛ ИТЦ» Методика определения чистоты металла методом K-mold. 2018. – С. 5-6
2. Руководство пользователя Футпринтером Prefil. АВВ. 2005. – С. 1-2
3. ЛЦ «ООО РУСАЛ ИТЦ» Методика определения времени фильтрации расплава на установке IA 500. 2018. – С. 6-8

УДК 669-174

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Ю.В.Кириллова¹, А.А. Тютрин²

¹ студент гр. МЦм-18-1, ИРНИТУ, e-mail: Yuliya.Kirillova@rusal.com

² доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: an.tu@inbox.ru

Литейные сплавы представляют собой многокомпонентные вещества металлического свойства, которые состоят из смеси основного, то есть технически чистого металла, а также определенных примесей (легирующих элементов), придающих литейному сплаву заданные свойства.

Металлография позволяет устанавливать взаимосвязь между структурой и свойствами сплавов. Устанавливая закономерности образования структуры, металлография позволяет прогнозировать свойства новых сплавов.

Требования потребителей к качеству литейных сплавов растут с каждым годом, поэтому для повышения качества металлографического анализа должны использоваться современные методы, позволяющие качественно и точно определять количественные показатели, влияющие на свойства сплавов.

Зеренная структура имеет большое влияние на качество сплавов. Зерно – это кристалл неправильной формы [1]. Величина зерна оказывает существенное влияние на механические свойства литейных алюминиевых сплавов, различных систем, в том числе и силуминов. Размер зерна связан с такими параметрами макроструктуры сплавов как микропористость и другие. Размер зерна зависит от скорости кристаллизации. Поэтому для анализа причин поломок изделий и несоответствий механических свойств, а также для оптимизации технологии производства отливок необходимо проводить изучение макроструктуры сплава, определение размера зерна [2, 3].

Получение точной информации о размере зерна в алюминиевых сплавах – одно из необходимых требований Потребителя литейных сплавов. В алюминиевых сплавах размер зерна оценивают методом стереометрической металлографии, по ГОСТ 21073.3-75 «Металлы цветные. Определение величины зерна методом подсчета пересечений зерен».

Для автоматизированной количественной оценки размера зерна в работе использовали программное обеспечение анализа изображений - «Анализатор фрагментов микроструктуры твёрдых тел SIAMS 800». Был разработан модуль «Метод пересечений», позволяющий проводить анализ изображения и автоматические расчеты количественных характеристик зерна в макроструктуре.

Измерение размера зерна осуществляли по цифровым изображениям, как показано на рисунке 1.



а



б

Рисунок 1 – Макроструктура алюминиевого сплава:

а – однородная, мелкозернистая структура; б – неоднородная структура

Для выявления зеренной макроструктуры проводят травление реактивом ВАМИ. Травление должно обеспечить отчетливое выявление зеренной структуры. Если структура выявилась недостаточно, травление повторяют.

В случае перетравливания (наличие темных пятен, зеренная структура вуалируется (присутствие мутной плёнки на поверхности образца)) шлифы подлежат повторной механической обработке и травлению вышеуказанным реактивом.

После травления поверхность шлифа быстро промывают в проточной воде и осветляют в растворе HNO_3 с массовой концентрацией не менее 250 г/дм^3 до полного удаления темного налета, с последующей промывкой в проточной воде, затем высушивают с помощью фильтровальной бумаги и сжатого воздуха.

Для приготовления реактива ВАМИ: 150 г CuSO_4 помещают в сосуд вместимостью 2 дм^3 , растворяют в 300 см^3 воды дистиллированной, приливают $220 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ концентрированной, затем приливают $400 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ концентрированной небольшими порциями и перемешивают.

Для оценки качества модуля «Метод пересечений» использовали справочное руководство «Анализ измерительных систем (MSA)» [4], которое было разработано компаниями Форд, Дженерал Моторс и Крайслер для поставщиков автомобильных компонентов и является обязательным приложением к ГОСТ Р 51814.5-2005 [5].

Согласно требованиям MSA измерительная система должна быть стабильна, иметь адекватные сходимости, воспроизводимости, а также смещение и т.д. [4].

Стабильность созданной системы измерений по рабочим образцам оценивали с помощью построения контрольной карты средних и размахов. Для построения карты в течение месяца проводились измерения одного образца (рисунок 2).



а



б

Рисунок 2 – Оценка стабильности созданной системы:

а – контрольная карта средних измерений размера зерна; б – контрольная карта размахов измерений размера зерна

Из результатов определения смещения и линейности видно, что гистограмма смещения не показывает каких-либо аномалий или выходящих за границы значений, требующих дополнительного анализа (рисунок 3), а линия смещения находится в пределах доверительного интервала (рисунок 4).

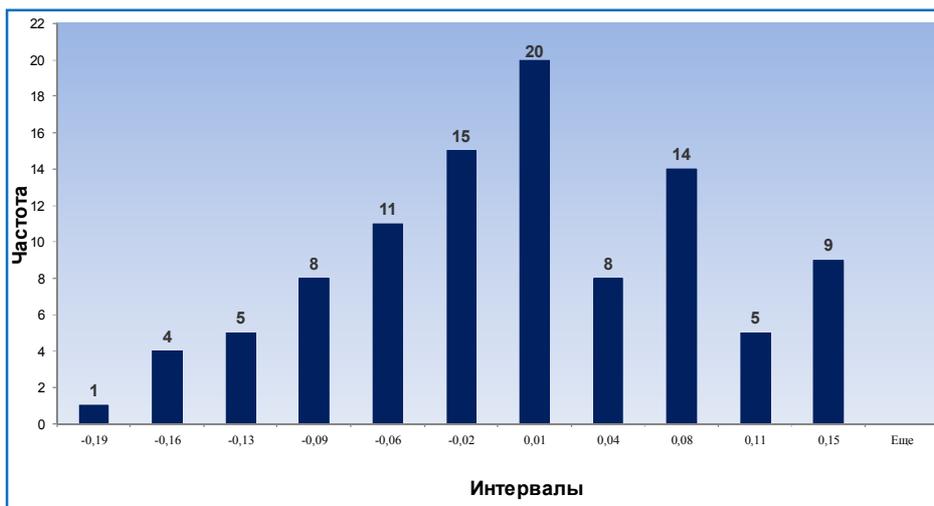


Рисунок 3 – Смещение измерительной системы размера зерна

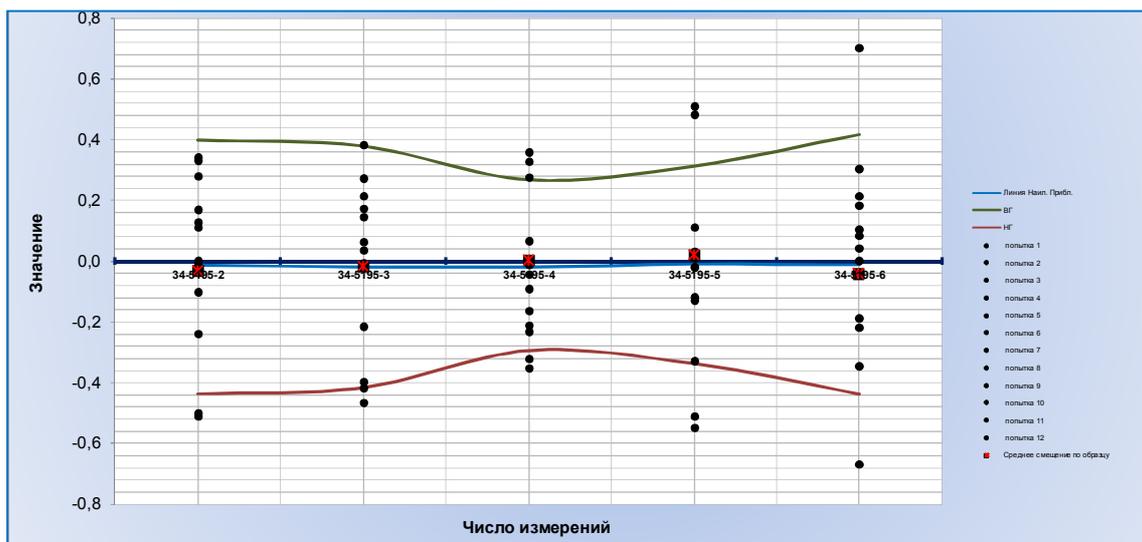


Рисунок 4 – Зависимость индивидуальных и средних смещений от опорных значений размера зерна

Таким образом, в результате проведенного анализа измерительной системы показано, что использование модуля «Метод пересечений» в программе «Анализатор фрагментов микроструктуры твёрдых тел SIAMS 800» может быть применим для использования при определении размера зерна с обязательным условием периодической проверки на адекватность.

Библиографический список

1. Зерно в сплавах. Влияние величины зерна на свойства. URL: <https://helpiks.org/5-47631.html>
2. Золоторевский В. С. *Металловедение литейных алюминиевых сплавов* / В. С. Золоторевский, Н. А. Белов. – М.: МИСиС, 2005 – 376 с.
3. Белов Н.А. *Фазовый состав и структура силуминов.* / Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. – М.: МИСиС. 2008 – 283с.
4. *Анализ измерительных систем. MSA. Ссылочное руководство / перевод с английского четвертого издания от июня 2010 г.* – Н. Новгород: ООО СМЦ «Приоритет», 2012. – 405 с.
5. ГОСТ Р 51814.5-2005 *Системы менеджмента качества в автомобилестроении. Анализ измерительных и контрольных процессов.*
6. Пригунова А.Г. *Силумины. Атлас микроструктур и фрактограмм промышленных сплавов: Справ, изд.* / А.Г. Пригунова, Н.А. Белов, Ю.Н. Таран [и др.]. - М.: -МИСИС, 1996.-175 с.
7. Белов Н.А. *Фазовый состав и структура силуминов* / Н.А. Белов, С.В. Савченко, А.В. Хван. – М.: МИСиС. 2008. – 283с.
8. Салтыков С.А. *Стереометрическая металлография* / С.А. Салтыков– М.: Металлургия, 1976. – 272с.

**СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ**Абдусаломов А.Г.¹ Жмурова В.В.²¹ студент гр. МЦМ-18, ИрННТУ, e-mail: abdusalomov.95@inbox.ru² старший преподаватель кафедры металлургии и цветных металлов, ИрННТУ, e-mail: v_pichugina@list.ru

Большинство существующих технологических схем переработки различных типов золотых руд включают получение двух продуктов — гравитационных и флотационных концентратов, характеризующихся различным содержанием золота — от 40 г/т до нескольких килограммов. Они отличаются минеральным и гранулометрическим составами зерен и присутствующих частиц золота. Гравитационные продукты представлены частицами крупностью — 3 мм; флотационные — частицами менее 0,2 мм. Минералогия концентратов отличается большим разнообразием. Гравитационные продукты содержат свободное золото в виде сравнительно крупных частиц (до 0,3 мм), а также его ассоциации с кварцем. В других случаях гравитационные продукты характеризуются высоким содержанием преимущественно сульфидов железа и цветных металлов, в которых золото присутствует в виде тонких включений. При этом в материалах содержится свободное золото и золото в сростках сравнительно крупных размеров. Данные материалы подвергают «доводке» до кондиции аффинажных производств по содержанию целевых металлов (от единиц до десятков процентов) и сопутствующих примесей (особенно серы, мышьяка и др.). Гравитационные и флотационные концентраты подразделяют на золотопиритные (содержание пирита от 25 до 75 %), золотомедные, содержащие пирит, халькопирит, борнит, халькозин, ковеллин и другие (содержание меди от 2 до 18 %), золотосурьмяные, содержащие антимонит, пираргирит и другие, золотополиметалльные, содержащие сульфиды меди, свинца, цинка и другие, золотоуглисто-сульфидные, содержащие углистые сланцы, а также золотомышьяковые, содержащие, прежде всего, арсенопирит (концентрация мышьяка от долей до 20 %), а также пирит.

*Гидрометаллургическая технология переработки богатых
золотосодержащих концентратов «золотой головки»*

В процессе переработки золотосодержащих руд на золотоизвлекательных фабриках (ЗИФ) в цикле гравитационного обогащения получают богатый золотосодержащий концентрат, так называемую «золотую головку» (ЗГ), в который могут извлекаться до 50 % золота и серебра. В зависимости от состава перерабатываемой исходной

руды, данный гравитационный концентрат содержит следующие минералы: сульфиды (пирит, арсенопирит, галенит, сфалерит и др.), техногенный скрап (металлическое железо, свинец, медь) и оксиды железа, кремния, алюминия — до 50 %. Массовая доля золота в ЗГ, как правило, составляет 1–10 %. Данный концентрат является весьма упорным для цианирования, поскольку золото сравнительно крупное и находится в тесной ассоциации с сульфидами и кварцем. С целью снижения потерь в процессе извлечения благородных металлов продукты с крупным и упорным золотом начинают выделять еще на стадии измельчения и на первой стадии гравитационного обогащения золотосодержащей руды, затем после гравитационной доводки перерабатывают в отдельном технологическом цикле [1,2].

В настоящее время для переработки ЗГ используют технологию, основной операцией которой является окислительный обжиг концентрата при температуре 500–700 ° С. Далее полученный огарок плавят на свинцовый сплав (веркблей) и купелируют также при высокой температуре (850–900° С). Иногда огарок (с небольшим количеством цветных металлов) непосредственно плавят на золотосеребряный сплав. В целом, технология с применением операции обжига характеризуется большой трудоемкостью, выделением токсичных газов серы, мышьяка и свинца, получением значительного количества золотосодержащих промпродуктов (пыли, шлаки, отработанные капли), из которых необходимо доизвлекать золото. Всё это приводит к заметным технологическим и механическим потерям благородных металлов.

Характерной особенностью проб ЗГ является преобладание в них сульфидов и наличие техногенного скрапа, который является железомедным — с преобладающим количеством меди. В пробе № 1 массовая доля сульфидов составила более 60 % , причем включая 35 % галенита. В пробе № 2 преобладает пирит — более 80 %, галенит — 6,0 %. Массовые доли золота и серебра в пробе № 1 — 14,52 % и 3,76 % соответственно; в пробе № 2 — 4,34 % и 1,36 %.

Такой гравитационный концентрат с достаточно сложным минеральным составом и наличием техногенного скрапа отличается повышенной упорностью, поэтому существующая на предприятии технология переработки ЗГ включает три трудоемкие операции: обжиг при 700–900° С (в течение 6 часов), плавка в рудотермической печи на веркблей и купелирование. Прямое извлечение благородных металлов в сплав не превышает 96 %. Получаемые промпродукты (твердый продукт газоочистки, шлак, бой кирпича от печи и бой от капельей) возвращают в технологию переработки исходного сырья (как правило, на измельчение перед цианированием). Степень извлечения благородных металлов из этих промпродуктов не определена.

Азотная кислота является сильным окислителем и при взаимодействии с сульфидами образует водорастворимые соединения. Исключением является галенит, который разлагается с образованием нерастворимого сульфата свинца. Техногенный скрап, представленный в основном железом и медью, полностью переходит в раствор. После азотнокислого выщелачивания (АКВ) ЗГ получают раствор, содержащий большинство примесей, и твердый продукт, в котором концентрируются благородные металлы, нерастворимые оксиды (в основном оксиды кремния и железа) и сульфат свинца (свинец в окисленной форме). Полученный твердый продукт (кек) отделяют от раствора, сушат и плавят с получением золотосеребряного сплава.

В результате выщелачивания в раствор может перейти некоторое количество серебра (10 %). Для его извлечения после отделения кека в раствор вводят поваренную соль, и серебро выделяется из раствора в виде нерастворимого хлорида, который можно плавить как совместно с золотосодержащим кеком, так и отдельно, с получением технического серебра с массовой долей металла 98–99 %.

1. Возможность для Холбинского рудника исключить трудоемкие и высокотемпературные операции обжига, плавки на веркблей и купелирования, тем самым предотвратить выделение токсичных газов обжига и плавки со свинцом.

2. Повысить извлечение благородных металлов в слиток за счет существенного снижения (в два раза для пробы № 1 и в пять раз для пробы № 2) массы проплавленного продукта (кека), уменьшения, соответственно, количества шлаков и исключения промпродуктов: «боя» капелей и кирпичей. Ожидаемое повышение извлечение благородных металлов — 2–3 %.

3. В процессе АКВ «золотой головки» происходит выщелачивание серебра до 8 %. Чтобы снизить извлечение серебра в раствор, разработаны и предложены условия АКВ. При этом извлечение серебра в раствор снизилось почти в 30 раз.

4. После плавки высушенных кеков от АКВ «золотой головки» пробы № 1 с применением известной шихты (сода, бура, кварц) получен сплав с суммарной массовой долей золота и серебра 90 %. А после плавки кеков от АКВ «золотой головки» пробы № 2 с применением экспериментальной шихты получены сплавы с суммарной массовой долей золота и серебра 95–99 %.

5. Значительное количество галенита в ЗГ приводит после АКВ к заметному переходу свинца в товарный золотосеребряный сплав, что снижает качество готового продукта. В процессе исследования определены условия и подобрана шихта для плавки кека, содержащего до 25 % свинца, с получением золотосеребряного сплава с суммарной массовой долей золота и серебра 95–99 %.

На двух пробах богатого гравитационного сульфидного золотосодержащего концентрата («золотой головки») Холбинского рудника ОАО «Бурятзолото» проведены исследования по разработке новой гидрометаллургической технологии с применением азотнокислого выщелачивания исходной ЗГ и последующей плавкой полученного кека.

Определены условия выщелачивания упорного гравитационного концентрата (ЗГ), содержащего сульфиды (до 80 %) и техногенный скрап (до 16 %). Определены условия АКВ с минимальным растворением серебра. После АКВ получены кеки (твердые продукты) с повышенным (в 2–5 раз) содержанием благородных металлов, чем в исходных ЗГ. Разработаны условия плавки с получением сплавов с суммарной массовой долей золота и серебра 96–99 % [3].

Плавка золотосодержащих концентратов

Концентраты, полученные при переработке первичного сырья и поступающие на пирометаллургическую обработку, условно делятся на четыре основные группы: 1. Продукты гидрометаллургической переработки золото- и серебросодержащих руд и концентратов. 2. Катодные и цементационные осадки; продукты гравитационного обогащения золотосодержащих руд. 3. «Золотые головки»; 4. Шлиховое золото и промпродукты доводки шлихов; продукты обогатительной переработки серебряных и комплексных серебросодержащих руд — гравитационные и флотационные концентраты. Указанные продукты характеризуются разнообразным вещественным составом, содержанием драгоценных металлов и объемами производства.

Результатом плавки указанных выше продуктов является получение богатого лигатурного золота и образование нейтрального легкоплавкого шлака с высокой растворимостью по оксидам железа и цветных [3].

Метод интенсивного цианирования

Новые технологические схемы обогащения золотосодержащих продуктов позволяют получать богатые по золоту концентраты (более 100 г/т) со сравнительно небольшим выходом. Гидрометаллургическая переработка данных концентратов традиционными методами цианирования является затруднительной в связи с отсутствием оборудования небольшой производительности (менее 600 кг/ч) и значительных потерь металла с кеком. Для решения данной проблемы впервые в России НИиПИ ТОМС успешно внедрил на нескольких предприятиях установку интенсивного цианирования «АСАСИА», разработанную австралийской компанией «ConSep Pty.». Настоящая установка работает в периодическом режиме и представляет собой полностью автоматизированный комплекс, производительностью до 15 т/сут. Комплекс способен перерабатывать не только гравитационные, но и флотационные концентраты с содержанием от 100 г/т до 10000 г/т золота. По сравнению с традиционным агитационным выщелачиванием главным

отличием интенсивного цианирования является высокое извлечение металла из концентратов, содержащих большое количество крупного золота. Преимуществами данной установки является возможность переработки концентратов высокой крупности (-0,5 мм и более) без дополнительного доизмельчения перед стадией цианирования. Установка интенсивного цианирования АСАСИА может использоваться в разнообразных технологических схемах, в зависимости от вещественного состава, физических и физико-механических свойств руды и получаемых концентратов [3].

Библиографический список

1. Металлургия благородных металлов: учебник. Кн. 1 /Ю.А. Котляр [и др.]. – М., МИСИС: Издательский дом «Руда и Металлы», 2005. – 432 с.
2. Патент РФ № 1649815 МКИ С22В 11/02. Способ извлечения благородных металлов из гравитационных концентратов /С.В. Баликов, Н.А. Дубинин, А.П. Манохин (Россия) - № 4749419/02; Заявл. 11.10. 1989. (Авторское свидетельство СССР переоформлено на патент РФ и зарегистрировано в Государственном реестре изобретений 13 апреля 1993 года).
3. <https://zolotodb.ru/articles/mining/extraction>

УДК 669.71: 669.69

ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М.А. Демидов¹, М.Ю. Кузьмина²

¹ магистрант гр. МЦМ–17–1, ИРНИТУ, e-mail: maxdem28@mail.ru

² к.х.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: kuzmina.my@yandex.ru

Повышение и так уже достаточно высокой стойкости против коррозии расширит области применения алюминия [1–4]. В связи с этим представляет интерес выбор электролита и условий проведения процесса анодирования, позволяющих получить на поверхности алюминия оксидные пленки с высокими эксплуатационными характеристиками и не оказывающих отрицательного воздействия на окружающую среду.

Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов в серноокислом электролите. Серноокислый электролит благодаря своей экономичности, возможности обработки в нем различных сплавов алюминия и получения оксидных покрытий, обладающих хорошими эксплуатационными свойствами, наиболее широко применяется в промышленности [5, 6]. Содержание серной кислоты обычно составляет

170–200 г/дм³. Дальнейшее повышение концентрации кислоты приводит к снижению скорости формирования оксидной пленки из-за активного ее растворения, увеличению пористости, уменьшению твердости. Режим электролиза выбирают с учетом состава обрабатываемого сплава. Алюминий и плакированный металл анодируют при плотности тока 1–2 А/дм² и напряжении на ванне 10–15 В, дюралюминий и силумин – при 0,5–1,0 А/дм² и 12–20 В. Температура электролита во всех случаях должна быть 15–22 °С. Превышение ее приводит к снижению твердости покрытия, уменьшению его предельной толщины, возрастанию пористости. При оксидировании с последующим наполнением пленки хроматами продолжительность электролиза составляет 30–40 мин, в случае адсорбционного окрашивания пленки органическими красителями 50–60 мин. Анодирование изделий сложной конфигурации или имеющих отверстия малого диаметра проводят при анодной плотности тока 0,5 А/дм² и продолжительности электролиза 40–50 мин. Бесцветные, прозрачные защитно-декоративные оксидные покрытия в сернокислом электролите могут быть получены на сплавах, в которых содержание легирующих компонентов не превышает (мас. %): железа – 0,5; меди – 2; магния – 7; цинка – 7; кремния – 3; марганца – 0,8; хрома – 0,3; титана – 0,3. В качестве катода в сернокислом электролите используют свинец или высоколегированную сталь марки 12Х18Н9Т. Контроль электролита оксидирования проводят на содержание в нем кислоты и примесей. Предельно допустимое содержание в сернокислом электролите примесей составляет (г/дм³): алюминия – 30, магния – 5, железа – 3, хлора (в пересчете на NaCl) – 0,1, оксидов азота – 0,2. При содержании алюминия или железа выше указанного количества, на оксидной пленке появляются темные полосы и пятна. Накопление хлора и оксидов азота приводят к растравливанию покрытия. Так как процесс оксидирования идет при высоких потенциалах, и часть тока затрачивается на разряд ионов кислорода, а при оксидировании переменным током – и водорода, электролиз сопровождается сильным выделением газов и паров раствора. Для уменьшения этого в электролит добавляют 0,5–3 г/дм³ препарата ОП–7 или ОП–10 или 0,01–0,1 мл/дм³ кремнийорганической жидкости ПМС–200, играющей роль пеногасителя. Добавка этих компонентов позволяет упростить операции подготовки изделий перед оксидированием.

Для деформируемых сплавов применяют электролит, содержащий 475–500 г/дм³ серной кислоты при температуре 20–22 °С, плотности тока 10 А/дм², напряжении 13–15 В и продолжительности обработки 7–10 мин. Для анодирования литейных сплавов, к серной кислоте добавляют 0,5–1,0 г/дм³ фторбората аммония и ведут электролиз при том же режиме, но уменьшая продолжительность его до 5–7 мин [6].

Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов в хромовокислом электролите. Для анодного оксидирования алюминия и

его сплавов используют хромовокислые растворы низкой, средней и высокой концентрации. Содержание в них хромового ангидрида составляет 30–35 г/дм³; 50–55 г/дм³; 90–100 г/дм³ соответственно. Допустимое содержание примесей – не более 0,5 г/дм³ сульфатов и 0,02 г/дм³ хлора. Хромовокислый электролит значительно меньше оказывает растворяющее действие на оксидную пленку, чем серноокислый и щавелевоокислый. Температура электролита весьма сильно сказывается на процессе оксидирования. Наибольшая толщина пленки достигается анодированием при температуре 40 °С. Превышение ее сопровождается увеличением скорости растворения окисла, понижение – падением скорости формирования пленки. Это делает необходимым поддерживать заданную температуру электролита с точностью ± 2 °С. В разбавленных электролитах с низкой концентрацией хромового ангидрида алюминий и его сплавы АМц, АМг, АЛ2, АЛ9 оксидируют при температуре 40 ± 2 °С и анодной плотности тока 0,2–0,3 А/дм². Процесс оксидирования регулируют по напряжению на ванне. В первые 15 мин напряжение повышают до 40 В, выдерживают при этом значении 30–35 мин, затем повышают в течение 5 мин до 50 В и поддерживают на этом уровне в течение 5 мин. Применение концентрированного хромовокислого электролита позволяет несколько упростить режим анодирования. Обработку алюминия и его гомогенных сплавов ведут при температуре 36 °С и анодной плотности тока 0,3–0,5 А/дм², гетерогенных сплавов – при плотности тока 0,4–2,5 А/дм² и температуре 32 °С. В течение первых 5–10 мин электролиза напряжение на ванне постепенно повышают до 40 В и поддерживают на этом уровне 40–50 мин. Скорость повышения напряжения должна быть такой, чтобы плотность тока не превысила 2–2,5 А/дм². В дальнейшем плотность тока может самопроизвольно понижаться. В качестве катодов при оксидировании в хромовокислом электролите используют коррозионностойкую сталь 12Х18Н9Т или алюминий марки А0. Для уменьшения скорости нежелательного побочного процесса катодного восстановления ионов шестивалентного хрома, отношение поверхности катодов к поверхности обрабатываемых изделий не должно превышать 5 : 1.

В процессе работы ванны в электролите накапливается алюминий, уменьшается концентрация свободной хромовой кислоты за счет связывания ее растворяющимся металлом и катодного восстановления шестивалентных ионов хрома, что неблагоприятно сказывается на качестве оксидного покрытия. Контроль содержания хромовой кислоты проводят химическим анализом или косвенно, определяя величину *pH*. Для раствора, содержащего 30 г/дм³ хромового ангидрида, *pH* должно быть 0,7–0,9, раствора, содержащего 100 г/дм³ хромового ангидрида, *pH* 0,1–0,3. Корректирование электролита ведут периодически, добавляя CrO₃, что приводит к увеличению концентрации хроматов в растворе. Предельно

допустимое содержание CrO_3 в разбавленном растворе составляет 100 г/дм^3 , в концентрированном – $200\text{--}250 \text{ г/дм}^3$. По достижении указанной концентрации электролит разбавляют водой или заменяют свежеприготовленным. Накапливающиеся в растворе ионы трехвалентного хрома могут быть переведены в шестивалентные путем анодного окисления с использованием свинцового анода и стального катода. Катодное пространство следует изолировать, поместив катоды в микропористые керамические диафрагмы, что значительно ускорит процесс окисления по сравнению с электролизом без диафрагм. Анодная плотность тока при этом должна быть $0,2\text{--}0,3 \text{ А/дм}^2$, катодная плотность тока $8\text{--}10 \text{ А/дм}^2$ [6].

Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов в щавелевокислом электролите. В щавелевокислом электролите можно обрабатывать алюминий и его сплавы, содержащие до 5 % меди или 4 % кремния. Защитно-декоративное оксидирование постоянным током ведут в 3–5 % растворе щавелевой кислоты при $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30–40 мин. По мере повышения омического сопротивления пленки в результате увеличения ее толщины, плотность тока несколько понижается и для поддержания ее на постоянном уровне необходимо увеличить напряжение, которое к концу электролиза достигает 60–70 В. В качестве твердых или электроизоляционных покрытий используют пленки толщиной не менее 35–40 мкм. Пленки формируются в 5–6 % растворе щавелевой кислоты при начальной плотности тока $2,5\text{--}3 \text{ А/дм}^2$ и продолжительности электролиза 60–120 мин. К концу процесса напряжение на ванне увеличивается до 90–100 В. Такого типа покрытия можно получить также в смешанных электролитах следующих составов и режимов электролиза:

– щавелевая кислота – $25\text{--}30 \text{ г/дм}^3$, лимонная кислота – $25\text{--}30 \text{ г/дм}^3$. Анодная плотность тока $1,5\text{--}2 \text{ А/дм}^2$, напряжение 60–100 В, температура раствора $20\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность электролиза 40–90 мин;

– щавелевая кислота – $40\text{--}60 \text{ г/дм}^3$, лимонная кислота – $20\text{--}30 \text{ г/дм}^3$, борная кислота – $3\text{--}10 \text{ г/дм}^3$. Анодная плотность тока $2\text{--}3 \text{ А/дм}^2$, напряжение 50–90 В, температура раствора $10\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность электролиза 40–90 мин.

При анодном оксидировании в растворах щавелевой кислоты материалом катода служит коррозионностойкая сталь марки 12Х18Н9Т или свинец. Толщина оксидных пленок в большой мере зависит от кислотности и температуры электролита. Наиболее благоприятные условия создаются при температуре от 20 до $40 \text{ }^\circ\text{C}$, когда оптимальные значения pH составляют 0,5–1,6. Процесс оксидирования сопровождается выделением значительного количества тепла. Для предотвращения разъедания оксида и основного металла обрабатываемых изделий необходимо применять интенсивное перемешивание и охлаждение электролита. Температуру

раствора следует контролировать в непосредственной близости от поверхности обрабатываемых изделий [6].

Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов в сульфосалицилатном электролите. В производственных условиях могут быть использованы двухкомпонентный сульфосалицилатный электролит, содержащий добавку H_2SO_4 , и трехкомпонентный электролит, содержащий добавки серной и щавелевой кислот. В состав двухкомпонентного электролита входит 100 г/дм^3 сульфосалициловой кислоты и 5 г/дм^3 серной кислоты. Скорость растворения оксидной пленки в таком электролите в 10 раз меньше, чем в сернокислом. Алюминий в нем почти не растворяется. Оксидирование ведут при анодной плотности тока $1\text{--}3 \text{ А/дм}^2$ и температуре $20\text{--}40 \text{ }^\circ\text{C}$. Электролит перемешивают сжатым воздухом. Для поддержания заданного теплового режима его охлаждают с помощью змеевика с проточной водой. Напряжение на ванне при формировании пленок большой толщины в указанном электролите повышается меньше, чем в сернокислом. Оксидирование при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получать плотные, твердые покрытия. По защитной способности они не уступают покрытиям, полученным в сернокислом электролите. К положительным характеристикам пленок, сформированных при $40 \text{ }^\circ\text{C}$, можно отнести их большую эластичность и лучшие электроизоляционные свойства.

Трехкомпонентный электролит содержит 100 г/дм^3 сульфосалициловой кислоты, 30 г/дм^3 щавелевой кислоты и 3 г/дм^3 серной кислоты.

Оксидирование ведут при режиме, аналогичном рекомендуемому для двухкомпонентного электролита. Начальное формирующее напряжение при анодировании в трехкомпонентном электролите равно $28\text{--}35 \text{ В}$, что ненамного выше, чем при обработке алюминия в H_2SO_4 при пониженной температуре. Конечное напряжение составляет $60\text{--}80 \text{ В}$, т. е. ниже, чем в щавелевокислом электролите.

На сплаве В95 в щавелевокислом электролите получают пленки толщиной до $8\text{--}10 \text{ мкм}$, их микротвердость близка к твердости сплава. В трехкомпонентном сульфосалицилатном электролите на этом сплаве могут быть получены оксидные покрытия толщиной 30 мкм , микротвердость которых $2000\text{--}2500 \text{ МПа}$. Микротвердость оксидных пленок, полученных при температуре электролита $10 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока 3 А/дм^2 на техническом алюминии АД1, достигает 4600 МПа , на сплаве АМг – около 5000 МПа . С понижением температуры раствора микротвердость покрытий возрастает. Корректирование двухкомпонентных сульфосалицилатных электролитов проводится добавкой сульфосалициловой и щавелевой кислот из расчета по $2\text{--}3 \text{ г/дм}^3$ на 10 м поверхности обработанных деталей. Серная кислота при электролизе почти не расходуется.

Библиографический список:

1. Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю. Мотивация труда на предприятиях алюминиевой промышленности // Вестник ИрГТУ. – 2011. – № 9 (56). – С. 195–201.

2. Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю. Ликвация и повышение качества проб литейных алюминиевых сплавов // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 12 (83). – С. 210–213.

3. Кузьмин М.П. Разработка сравнительного метода оценки устойчивости интерметаллидов в алюминии и его сплавах, Сб. докладов Международного научно-технической Уральской школы-семинара металлургов-молодых учёных, нояб. 2013. Екатеринбург, 2013. – С. 44–46.

4. Кузьмин М.П., Кондратьев В.В. Разработка способа получения силуминов с использованием микро- и наночастиц диоксида кремния // Цветные металлы и минералы–2016: сборник тезисов докладов VIII Международного конгресса. – Красноярск, 13–16 сентября 2016 г. – С. 170–171.

5. Лукомский Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии : учеб. пособие / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – 2-е изд., испр. – Долгопрудный : Интеллект, 2013. – 446 с.

6. Климаков В.Н., Каушпедас З.П., Тиминская А.С. Технология подготовки поверхности и нанесения электрохимических покрытий на алюминий и его сплавы. – М. : ЦНИИТИКПК, 1989. – С. 24–28.

УДК 669.71: 669.69

ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ

В.Г. Ситникова¹, М.Ю. Кузьмина²

¹ магистрант гр. МЦм –17–1, ИРНИТУ, e-mail: stiven7@mail.ru

² к.х.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: kuzmina.my@yandex.ru

В настоящее время в мировой практике для защиты от коррозии алюминиевых сплавов широко используются химические оксидные покрытия в сочетании с лакокрасочными покрытиями. Химическое оксидирование проводят без наложения внешнего тока, что значительно облегчает процесс нанесения защитных покрытий [1]. Основным преимуществом покрытий, получаемых химическим оксидированием, является экономичность и простота получения [1–4].

Технология химического оксидирования заключается в том, чтобы создать такие условия, чтобы на металлической поверхности образовалась оксидная пленка, предотвращающая проникновение кислорода и воды. Для

этого используются специализированные растворы и подводится электрический ток при необходимости [1, 2]. Процесс может проводиться и холодным методом и горячим. Выбор метода зависит от вида металла. Перед началом процедуры все металлы проходят подготовку. Это является первым этапом. На нем с поверхности удаляются все загрязнения. Также она обезжиривается. Затем металл опускают в ту или иную среду и под действием внешних агрессивных условий определенного вида на них образуется плотная оксидная пленка [1].

Изделия из алюминия и его сплавов для увеличения коррозионной стойкости подвергают химическому и электрохимическому оксидированию [1]. Оксидирование алюминия не только повышает его коррозионную стойкость, но и увеличивает твердость и износостойкость, жаростойкость, теплостойкость, придает различные электрические свойства (электроизоляционные или электропроводные), а также улучшает внешний вид [1, 2, 5–8]. Оксидный слой на оксидированном алюминии имеет микропористую структуру и вследствие этого обладает высокой адсорбционной способностью, что повышает адгезию лакокрасочных покрытий к поверхности деталей [1]. Толщина оксидной пленки на алюминии, полученной химическим способом, обычно составляет 0,5–4 мкм. Пленки, получаемые при химическом оксидировании алюминия, уступают по эксплуатационным характеристикам анодным пленкам, однако они имеют технологические и экономические преимущества при покрытии сложнопрофильных и крупногабаритных изделий, внутренних поверхностей длинных и тонкостенных труб, больших сварных конструкций [1, 2].

Для химического оксидирования алюминия и его сплавов используют следующие растворы:

– *Щелочно-хроматные*. В них формируются плёнки толщиной не более 2 мкм, низкой механической прочности. Их применяют в качестве грунта под лакокрасочные покрытия.

– *Фосфатно-хроматно-фторидные*. Толщина формируемых в них плёнок 3–4 мкм, они обладают лучшими свойствами. Поэтому эти плёнки можно использовать в качестве антикоррозионных покрытий.

– *Хроматно-фторидные*. Формируемые в них плёнки обладают низким электросопротивлением.

Щелочно-хроматные оксидные пленки имеют толщину меньше 2 мкм и слабые механические характеристики, их используют главным образом как грунт под покраску.

Фосфатно-хроматные растворы формируют оксидные пленки на алюминии большей толщины с более высокими защитными и физико-механическими свойствами. Эти оксидные пленки применяются для защиты от коррозии и как грунт под окраску.

Оксидные пленки на алюминии из хроматно-фторидных растворов тонкие, но плотные, имеют низкое электросопротивление. Их используют для получения токопроводящего оксидного покрытия.

Окраска плёнок зависит от их толщины, состава раствора, легирующих компонентов обрабатываемого сплава. Включение соединений шестивалентного хрома придаёт золотисто-жёлтую окраску, трёхвалентного хрома – зеленоватый оттенок. Слабо жёлтая окраска с зеленоватым оттенком характерна для плёнок малой толщины.

Химическое оксидирование алюминия – доступный способ получить оксидные пленки на алюминии и его сплавах. Метод химического оксидирования не требует подвода электрического тока. Процесс проводится в растворах хроматов и позволяет оксидировать большое количество деталей одновременно. По качеству полученные пленки уступают слоям, полученным методами, с использованием тока. Толщина оксидных слоев – около 2 – 3 мкм.

Очень важно при химическом оксидировании алюминия и его сплавов постоянно контролировать температуру и состав электролита. При уменьшении концентрации щелочи в растворе для химического оксидирования – пленки получаются тонкие, а при увеличении и высокой температуре раствора – имеют рыхлую структуру.

Химическое оксидирование, получившее большее распространение, чем электрохимическое, складывается из трех основных процессов:

- подготовки к оксидированию;
- собственно процесс оксидирования;
- процесс обработки после оксидирования.

Существует способ химической обработки деталей из алюминиевых сплавов для получения покрытий с повышенными защитными свойствами и улучшенными характеристиками долговечности обрабатываемых деталей. Способ включает подготовку поверхности путем обезжиривания и химического травления с последующим нанесением химического оксидного покрытия из электролита при комнатной температуре.

Такая технология отличается от тем, что химическое травление проводят в кислотном электролите. Это приводит к улучшению морфологии поверхности: не происходит вытравливания структурных составляющих, уменьшается макро- и микрошероховатость [1]. Кроме того, исключаются операции осветления и удаления травильного шлама, применяемые при стандартной подготовке поверхности путем травления в щелочном растворе, что значительно упрощает и ускоряет технологический процесс. При этом травление в кислотном растворе осуществляется при цеховой температуре, затраты на электроэнергию сокращаются.

Химическое оксидирование проводят в новом растворе, в который введены дополнительно ингибиторы коррозии в виде фосфатов солей.

Данные соединения участвуют в сложных физико-химических процессах образования оксидных покрытий, протекающих в гетерогенной среде на границе металл–раствор. Фосфаты солей, частично адсорбируясь, увеличивают защитные свойства образующихся химических оксидных покрытий.

Окрашивание анодно-оксидных пленок на алюминии проводят для придания изделию декоративных свойств. Окрашивание проводится в красителях различного типа. Оксиды алюминия очень хорошо впитывают и удерживают органические и неорганические красители. Перед окрашиванием пленку необходимо тщательно промыть от остатков электролита. Процесс пигментации проводят методом окунания в ванну с красящими веществами. Интенсивность и насыщенность цвета зависит от пористости и толщины оксидного слоя. При использовании органических красителей можно получить большую гамму цветов, но их светостойкость низкая. Чтобы повысить светостойкость уже окрашенные слои дополнительно обрабатывают в уксуснокислых растворах никеля, кобальта и борной кислоты.

При окрашивании с использованием органических красителей процесс ведет в два этапа. Алюминиевое изделие с готовой оксидной пленкой поочередно погружают в раствор одной, а потом другой соли. Между погружениями следует промывка. Процесс ведется при комнатной температуре. В каждом растворе обработка длится в течение 5–10 мин.

Если окрашенная пленка должна эксплуатироваться в агрессивной коррозионной среде – ее дополнительно пропитывают парафином либо бесцветным лаком. Уплотнение окисной пленки на алюминии при окрашивании не происходит.

Библиографический список

1. Кузьмина М.Ю. Защита металлургического оборудования от коррозии : учеб. пособие. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2014. – 160 с.
2. Кузьмина М.Ю. Электрохимические методы исследования коррозионных систем : учеб. пособие. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2015. – 134 с.
3. Ангал, Р. Коррозия и защита от коррозии : учеб. пособие / Пер. с англ. – Долгопрудный : Интеллект, 2013. – 343 с.
4. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии : учеб. пособие. – 2-е изд., испр. – Долгопрудный : Интеллект, 2013. – 446 с.
5. Бараускас А.Э., Кузьмин М.П. Перспективы применения аддитивных технологий в производстве изделий из алюминия и его сплавов // Переработка природного сырья: сборник науч. трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных Института металлургии и

химической технологии им. С.Б. Леонова. – Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2016. – С. 65–69.

6. Кузьмин М.П. Методы приближённых расчётов энтальпии, энтропии и теплоёмкости двойных интерметаллических соединений на основе алюминия // Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов: материалы докл. науч.-практ. конф. с междунар. участием, апр. 2013 г. – Иркутск, 2013. – С. 31–33.

7. Begunov A.I., Kuz'min M.P. Thermodynamic stability of intermetallic com-pounds in technical aluminum // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии – 2014. – Т. 7. – № 2. – С. 132–137.

8. Энтальпия и энергия Гиббса интерметаллических химических соединений в техническом алюминии / Бегунов А.И., Кузьмин М.П. // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 4 (75). – С. 111–114.

УДК 669.2

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНЫХ РУД

Давлатов Х.Ё А.Г¹ Жмурова В.В.²

¹ студент гр. МЦМ-18, ИрНИТУ, e-mail: Khisravyor@mail.ru

² старший преподаватель кафедры металлургии и цветных металлов, ИрНИТУ,
e-mail: v_pichugina@list.ru

Кучное выщелачивание сульфидных руд

В последние годы для подготовки упорного сырья к цианированию начали использовать чановое бактериальное выщелачивание концентратов или руд. В мире уже действует более десятка промышленных предприятий, практикующих эту технологию [1, 2]. Однако капитальные затраты для такой технологии весьма высоки, поэтому для малых и средних месторождений не оправданы.

Существует возможность совместить два прогрессивных способа золотодобычи — кучное выщелачивание и бактериальное вскрытие (КБВ) — в едином технологическом процессе. Аналогичные приемы используются в металлургии меди, урана и никеля. Фирмой «Ньюмонт Голд» на месторождении «Карлин» создана демонстрационная установка кучного бактериального выщелачивания, где проводится отработка технологии для ее широкого внедрения. В решение данной проблемы включились и другие североамериканские компании: «Оксидор Корпорейшен» (Oxidor Corp.) и «ГеоБиотикс» (Geobiotics) [2].

В 2000–2002 гг. в АО «Иргиредмет» были проведены исследования кучного бактериального выщелачивания (КБВ) первичных пиритно-арсенопиритных руд месторождения «Кокпатас» (Узбекистан). Задачей кучного бактериального выщелачивания являлось вскрытие (окисление) упорной руды с целью подготовки сырья для извлечения золота на действующей фабрике, работающей по схеме прямого сорбционного цианирования.

Проведенные исследования на пробах руды разных участков показали принципиальную возможность использования технологии КБВ при подготовке упорной руды Кокпатасского месторождения к цианированию с обеспечением извлечения золота на уровне классической фабричной схемы, включающей флотационное обогащение, чановое бактериальное выщелачивание и цианирование продукта биовыщелачивания.

С 2009 г. проводятся исследования проб упорной руды месторождения одного из российских месторождений. Извлечение золота сорбционным цианированием из исходной руды составляет всего 11–17%.

Материал проб представлен обломками кварц-слюдистых песчаников и кварц-хлорит-слюдистых сланцев. Массовая доля сульфидов в руде (пирита — 3–4%, арсенопирита — 1,2–1,5%) не обеспечивает получение кислоты в количестве, достаточном для полного разложения карбонатов (до 10% массовой доли), поэтому КБВ планируется для переработки забалансовых руд параллельно с основным генерирующим кислоту процессом окисления флотационного концентрата — биоокисление в чановом варианте либо автоклавное окисление балансовых руд.

Было поставлено три опыта на руде, дробленной до классов минус 10, 5 и 2 мм. Так как дробленая руда имела низкую скорость фильтрации, перед загрузкой ее подвергали окомкованию с добавлением серной кислоты (20 кг/т). При взаимодействии серной кислоты и кальцита образуется гипс, который играет роль связующего агента.

Лабораторные опыты и полупромышленные испытания показали возможность реализации технологии КБВ и выявили существенную зависимость эффективности процесса от времени процесса и степени дробления руды. Из руды, дробленной до класса минус 2 мм, через 250 суток арсенопирит окислился на 92%, пирит — на 31%, через 500 суток — на 97 и 50% соответственно.

В 2010 г. начаты исследования по кучному биовыщелачиванию на руде, представленной глинисто-слюдистыми минералами (до 75%) и кварцем. Массовая доля сульфидов в руде около 2% (пирит и арсенопирит). Извлечение золота сорбционным цианированием из проб исходной руды составляло 17–21%.

Исследования показали, что в процессе орошения слоя дробленой руды кислыми растворами происходит потеря фильтрационной способности. Окомкование руды с серной кислотой не позволяет решить эту проблему, так как происходит быстрое разрушение гранул. Удовлетворительную фильтруемость руды удалось получить на отсеве класса крупности +0,3 мм.

Результаты опытов по цианированию показали, что различные фракции дробленой руды имеют различную степень упорности. Из фракции минус 0,3 мм золото извлекается цианированием на 57–58%. Через 5 месяцев после начала процесса бактериального окисления результаты цианирования руды значительно улучшились (таблица 1). Общее извлечение золота составило 79,7%, причем наибольшее извлечение было достигнуто из мелкого класса, так как в нем находятся вскрытые золотины, высвободившиеся в процессе разложения компонентов руды (сульфидов и карбонатов).

Результаты цианирования руды после 5 месяцев биовыщелачивания приведены в Таблице – 1

Таблица – 1 Результаты цианирования руды

Класс крупности, мм	Выход класса, %	Содержание золота, г/т		Извлечение золота, %
		В хвостах	В исходном	
-5+2	7	3,6	6,3	43,0
-2+0,4	23	1,2	4,05	70,1
-0,4	70	0,12	2,4	94,8
Итого	100	0,62 (по балансу)	3,04 (по балансу)	79,7

Достигнутое извлечение золота из биоокисленной руды соответствует показателям классических технологических схем с бактериальным или автоклавным вскрытием флотоконцентратов.

Проведенные исследования и уже имеющийся опыт свидетельствуют о том, что кучное биовыщелачивание может применяться на различных типах руд. Реализация процесса зависит от химического и минералогического состава пород. Например, для карбонатных руд процесс может быть реализован только в комплексе с другим генерирующим кислоту процессом.

Особенностью кучного бактериального выщелачивания является высокая продолжительность процесса (около года), а в некоторых случаях и больше /4/.

Степень дробления руды оказывает существенное влияние на продолжительность и полноту окисления сульфидов.

В то же время для некоторых условий кучное биовыщелачивание может быть экономически эффективнее других способов извлечения золота, так как его реализация требует меньших сроков и капиталовложений, чем строительство фабрики со сложной схемой обогащения.

Бактериальное выщелачивание сульфидных руд и золотосодержащих концентратов

Одна из компаний имеет в работе опытно-промышленную установку кучного бактериального выщелачивания медно-никелевой руды. Сульфидные минералы составляют около 15% от общего объема руды.

Руды дробят до класса крупности 100 % минус 7,5 мм и складывают на гидроизоляционное основание в штабеля высотой 5 метров, общей массой 1000 т. В работе находится несколько штабелей. Рудные штабеля орошают кислыми растворами (рН 1,4-1,9), при этом происходит бактериальное окисление сульфидов, и в раствор переходит железо и цветные металлы. Растворы находятся в обороте, причем перед орошением рудного штабеля растворы пропускают через штабель с инертным материалом (пустой породой). В этом штабеле происходит бактериальное окисление растворенного двухвалентного железа до трехвалентного, тем самым достигается регенерация растворителя.

За счет окисления сульфидов температура в штабеле достигает 90 °С. Оптимальной температурой считается 40-50 °С. Регулирование температуры ведут путем изменения расхода воздуха и раствора на орошение.

Часть продуктивного раствора забирают для осаждения металлов. Сначала выделяют медь электролизом, затем железо известью, и затем никель и кобальт карбонатом магния. Процесс продолжается около года, при этом цветные металлы извлекаются в концентраты на 70-90% [3].

По мнению специалистов АО Иргиредмет аналогичная технология может быть применена для бактериального вскрытия упорных золото-сульфидных руд на некоторых российских месторождениях.

На другом австралийском предприятии практикует чановое бактериальное окисление сульфидных золотосодержащих концентратов. Ранее для этой цели использовали окислительный обжиг, который был прекращен по экологическим соображениям. Руды месторождения являются высокоупорными (извлечение золота прямым цианированием 10-20%). Считается, что до 90% золота заключено в матрицу пирита/арсенопирита. Его содержание в руде - около 7 г/т.

Руда после дробления и измельчения подвергается флотации. Флотоконцентрат (160 т/сут.) подвергают бактериальному выщелачиванию. Окисленную пульпу отмывают водой противоточной декантацией. Окисленный и отмытый концентрат и хвосты флотации цианируют в отдельных циклах по технологии “уголь в пульпе”.

Для бактериального выщелачивания на предприятии используют девять реакторов, вместимостью по 470 м³ каждый. Перемешивание пульпы в реакторах осуществляется импеллерами типа “подводное крыло”. Аэрацию бактериальных пульп ведут с помощью воздуходувок, каждая мощностью 10000 м³/ч при давлении 110 кПа. Общее извлечение золота на предприятии составляет 92-96%.

Эксплуатационные затраты на передел бактериального выщелачивания составляют около 50 долларов на тонну концентрата или 5 долларов на тонну исходной руды.

Библиографический список

1. Польшкин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов.—М.: Недра, 1982.— 253 с.

2. Состояние исследований и практических разработок в области биогидрометал-лургической переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов: Обзор / Иргиредмет; В.В.Лодейщиков.—Иркутск, 1993.—200 с.

3. <https://zolotodb.ru/article/610>

УДК 669.782

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТКИ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ КРЕМНИЯ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Н.В. Евсеев¹, М.П. Пастухов², А.А. Тютрин³

¹ к.т.н., директор, ООО «Научно-внедренческое предприятие «Сплав», nickevs@mail.ru

² магистрант гр. МЦМ-17-1 ИРНИТУ, pastukhovm_93@mail.ru

³ к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: an.tu@inbox.ru

С ростом развития производства кристаллического кремния с пуском на заводе АО «Кремний» в г. Шелехов Иркутской области (ранее – цех кристаллического кремния Иркутского алюминиевого завода) трехэлектродных круглых электропечей с вращающейся ванной мощностью 16,5 и 25 МВ·А возникла необходимость в расширении сырьевой базы и экономии дефицитного и дорогостоящего древесного

угля. Это привело к использованию при выплавке кремния низкосортных кварцитов Антоновского месторождения и больших количеств низкозольного каменного угля, нефтекокса и древесной щепы при ограниченном расходе древесного угля. При этом несколько снизилась себестоимость выплавляемого кремния, но одновременно понизилось и извлечение кремния из кварцита до 69 % [1].

Снижение извлечения кремния из рудного сырья и использование различных углеродсодержащих восстановителей (каменного угля до 1200 кг/т, древесной щепы до 2500 кг/т, нефтекокса до 420 кг/т) без отсева их мелких фракций (-6 мм) привело к увеличению количества образующейся колошниковой пыли от 600 до 900 кг на тонну выплавляемого продукта [2].

В результате современное производство кремния характеризуется образованием большого количества пылевых отходов. Это значительно снижает технико-экономические показатели плавки, приводит к необходимости применения мощных, энергоемких систем газоочистки, требует больших площадей земель под шламовые поля и отвалы, тем самым усложняя экологическое состояние регионов. Но в то же время промышленность все более нуждается в увеличении производства технического кремния [3].

На отечественных заводах уловленная колошниковая пыль характеризуется неоднородностью гранулометрического и химического состава: содержит до 3-4 % карбида кремния и до 4-5 % углерода. Сравнить эту пыль с товарным кремнеземсодержащими порошками не представляется возможным и поэтому область ее возможного применения значительно сокращена.

На предприятии по производству кремния пылевидные отходы - колошниковая пыль и отсеvy восстановителей - практически не используются и вывозятся в отвал или на шламовые поля. Имеющиеся рекомендации по использованию этих пылей в производстве жидкого стекла и строительных материалов, применению в качестве футеровочных материалов и т.п. широкого практического применения не нашли.

Таким образом, в настоящее время весьма актуальна работа по увеличению извлечения кремния из сырья при снижении образования пылевых отходов, а также разработка способов их утилизации.

Производство кремния и ферросилиция по традиционной технологии, при которой в качестве кремнеземсодержащего материала используется кварцит, нуждается в дальнейшей интенсификации. Одним из вариантов предлагается использование в качестве сырья химически активного аморфного кремнезема, содержащегося в сухой пыли газоочистки.

Пыль кремниевого производства можно разделить на три разновидности: колошниковая или общая пыль, тяжелая пыль, легкая пыль.

Крупные фракции тяжелой пыли, масса которых составляет примерно 20-30 % от массы пыли, обогащены углеродом, карбидом кремния и тяжелыми фракциями Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO . Общее содержание углерода в них составляет в среднем 27%, достигая 32%, содержание SiC – 30 и 40% соответственно. Содержание SiO_2 снижается в среднем до 24,5%. С учетом SiC содержание SiO_2 (в пересчете) в среднем достигает –70% и более, против 98-99% в кварците.

Более подробный гранулометрический и химический состав представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Содержание фракций пыли, уловленной в различных аппаратах систем газоочистки печей № 1-4, 6, %

Фракция мкм	-1,0	1-10	10-40	40-80	80-200	200-400	400-1000	+1000
Пыль из камер печей 1,2	1,0	1,5	2,7	4,1	12,3	24,5	36,4	17,5
Пыль из циклонов печей 3,4	4,2	7,3	27,8	24,3	18,1	9,9	5,1	3,3
Пыль из циклонов №5	0,9	1,9	2,0	3,2	10,6	18,3	36,1	26,7
Пыль из труб Вентури	59,5	14,0	10,6	4,9	4,0	3,6	2,1	1,3

Таблица 2 – Химический состав пыли, уловленной в различных аппаратах систем газоочистки печей № 1-4, 6, %

Компоненты	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O+K_2O	P_2O_5	$C_{св}$	$C_{общ}$	SiC	S	ППП
Пыль из камер печей 1,2	18,64	0,87	1,33	1,31	0,4	0,44	0,21	19,66	28,67	28,9	0,23	28,0
Пыль из циклонов печей 3,4	55,21	0,85	1,2	1,3	0,4	0,44	0,2	14,9	20,8	19,6	0,2	5,9
Пыль циклонов печи №5	15,62	0,48	0,93	1,92	0,7	0,54	0,2	21,4	31,75	32,0	0,21	31,0
Пыль из труб Вентури	91,35	0,8	0,92	1,2	0,39	0,43	0,19	2,9	5,1	2,24	0,19	3,21

Крупные фракции пыли в большей степени обогащены углеродом и карбидом кремния. Имеющиеся отличия в гранулометрическом и химическом составах пылей из камер предварительного осаждения и из циклонов объясняются тем, что в камерах улавливается до 15 % от общей массы пыли, а в циклонах до 30 %. Причиной этого являются конструктивные особенности указанных аппаратов и принцип улавливания крупной фракции пыли из общего пылегазового потока. При этом в камерах улавливаются преимущественно только крупные фракции, а мелкодисперсная пыль уносится в систему орошения водным раствором кальцинированной соды (трубы Вентури).

Изучение крупнодисперсной пыли с помощью рентгеноструктурного и кристаллооптического анализов позволило установить, что значительная часть карбида кремния в ней находится в виде метастабильной модификации β - карбида кремния, а свободный углерод, в основном, представлен в виде мелочи древесного угля. Таким образом, эта пыль обогащена наиболее реакционноспособным углеродистым компонентом, используемом при плавке.

Углеродистая составляющая ($C_{\text{своб}}$, SiC) представлена более крупными частицами в количестве до 10% от общего количества пыли и наличие ее в уловленной колошниковой пыли можно объяснить, вероятно, за счет механического пылеуноса.

Также установлено, что примеси железа в пыли находятся, в основном, в виде магнетита Fe_3O_4 и когенина FeO , которые обладают магнитными свойствами. Это позволит с помощью магнитной сепарации частично очищать пыль от данной вредной примеси – оксида железа и, тем самым, улучшить ее качество [4].

Приведенные данные показывают, что тяжелая пыль электропечей может быть использована как добавка к шихте с учетом повышенного содержания примесей Fe, Ca и Al, а также углерода и SiC. Пыль должна быть предварительно окомкована, что может быть решено при переходе на брикетированную или гранулированную шихту [5].

Библиографический список

1. Катков О.М. Выплавка технического кремния: учебное пособие. – Иркутск: Издательство ИрГТУ, 1993. – 243 с.
2. Исследование и разработка путей экономии топливно-энергетических ресурсов в печах алюминиевого и кремниевого производства: Отчет о НИР / Иркутск. политехн. ин-т ; Руководитель работы Катков О.М. ; № ГР 01850016313; Инв.№ 02880047091. – Иркутск, 1985. – 144 с.
3. Январев А.М., Толстогузов И.В., Мизин В.Г., Руденко В.А., Серов В.Г., Страхов В.М. Исследование качества восстановителей,

применяемых для выплавки кремнистых сплавов // В сб. Производство стали и ферросплавов / Новокузнецк. - 1969. - вып.6. - С. 240-245.

4. Евсеев, Н.В. Разработка технологии выплавки кремния с использованием пылевых отходов: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.16.03 / Н.В. Евсеев. – Иркутск, 1991. – 17 с.

5. Nemchinova N. V., Mineev G. G., Tyutrin A. A., Yakovleva A. A. Utilization of Dust from Silicon Production // Steel in Translation. –2017, Vol. 47, [Iss. 12](#). – P. 763–767.

УДК 669.213

КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

А.В. Евдокимов¹, Т.С. Минеева²

¹магистрант гр. МЦМ-17-1, ИРНИТУ, e-mail:
aleksandr.evdokimoff@gmail.com

²к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ

Представлены результаты технологических исследований на композитных пробах золотосодержащей руды.

Предшествующими исследованиями данного типа руды установлено, что по вещественному составу, характеру сульфидной и золотой минерализации пробы относятся к категории трудноцианируемых. Извлечение золота при прямом цианировании и сорбционном выщелачивании композитной пробы первичной сульфидной руды не превышает 45 %. Основной причиной упорности руды к цианистому процессу является тонкая вкрапленность золота в сульфидах, вследствие чего следует использовать флотацию в схеме обогащения [1].

Учитывая опыт флотационного обогащения, выбран оптимальный режим флотации для различных количественных соотношений окисленной и сульфидной руды. Расход реагентов на 1 т руды г: основная – БКК – 150; Т-92 – 40; контрольная – CuSO_4 – 100; БКК – 70; Т-92 – 40. Общая продолжительность флотации 45 минут. [2]. Флотационное обогащение проведено на исходном материале и смесях следующих составов:

- проба окисленной руды;
- проба первичной руды;
- 50 % окисленной, 50 % первичной руды;
- 75 % окисленной, 25 % первичной руды;
- 25 % окисленной, 75 % первичной руды.

Проба первичной сульфидной руды содержала 4,6 г/т золота, серы 2,6 %, мышьяка 0,3 %, сурьмы 0,2 %. Проба окисленной руды содержала 4,9 г/т золота, серы 0,03 %, мышьяка 0,3 % и сурьмы 0,08 %.

При коллективной флотации первичной руды извлечение золота составляет 95,8 % при выходе концентрата 26-28 % с содержанием золота 15 г/т, серы 9 %. При коллективной флотации окисленной руды извлечение золота в концентрат составляет 78-79 % при выходе концентрата 27-32 % с содержанием золота 12-15 г/т, серы 0,1-0,2 %.

Проведены исследования по оценке возможности использования бактериального окисления полученных сульфидных концентратов с целью вскрытия тонковкрапленного золота. Для испытаний были подготовлены 2 пробы перечистного, 4 пробы черного концентрата и 2 композитные пробы сульфидного концентрата. Химический состав концентратов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав концентратов

Элемент	Ед. изм	Концентрат							
		Перечистка		Черновой				Композитный	
		1	3	1	2	3	4	1	2
Au	г/т	80,2	91,5	52,7	37,6	48,6	23,4	55,0	30,3
Ag	г/т	1,1	1,4	1,6	1,0	<1,0	<1,0	1,2	<1,0
Fe(T)	%	32,9	35,0	22,6	19,7	19,2	20,1	32,6	19,8
S(T)	%	30,9	35,5	18,7	16,6	18,8	18,1	31,6	17,4
Сэл.	%	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Сульфид	%	29,2	34,7	18,7	16,5	17,8	17,6	31,5	17,1
As	%	4,3	1,6	2,6	1,2	1,0	1,4	2,2	1,3
Сорг.	%	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
C(T)	%	0,4	0,1	0,4	0,6	0,1	0,5	0,5	0,6
CO ₃ ²⁻	%	0,8	<1,0	0,8	2,4	0,1	2,1	1,4	1,6

Биоокисление проводилось при температуре 40°C и pH 1.4-1.6 с использованием природной смешанной бактериальной популяции, содержащей культуры микроорганизмов *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* [3].

После бактериального вскрытия продукт двукратно отмывается в сгустителях. Кислые растворы подлежат нейтрализации известняковой суспензией. Отмытый продукт направляется на известковую обработку, предварительное и сорбционное цианирование.

Известковой обработке продукт подвергался в течении 3 ч. при расходе CaO – 30 кг/т. Цианирование проводили при соотношении Ж:Т=2:1 и концентрации NaCN – 2 г/л. Необходимая продолжительность процесса была принята 16 часов. Продолжительность сорбционного выщелачивания 13,5 ч., Ж:Т=1,52:1.

Извлечение золота при последующем цианировании продуктов составило 90-96% после практически полного окисления сульфидов (таблица 2).

При биоокислении сульфидных концентратов образуется серная кислота, количество которой варьируется от 89,7 до 320,2 кг на тонну концентрата за период от 21 до 38 дней соответственно. Расход извести (CaO) за тот же период испытаний 103,9 – 195,6 кг соответственно. Расход NaCN составляет 8,5 - 26,4 кг NaCN на тонну соответствующего концентрата.

Таблица 2 – Результаты бактериального окисления сульфидов и цианирования концентратов

Концентрат	Продолжительность биоокисления, дн.	Степень окисления сульфидов, %	Извлеченные As, %	Извлеченные Au, %
Перечистка 1	38	84,7	93,1	93,1
Перечистка 2	38	91,4	89,9	96,2
Черновой 1	23	97,1	90,6	91,7
Черновой 2	21	98,7	89,2	91,6
Черновой 3	21	97,8	84,6	93,4
Черновой 4	21	97,2	90,2	92,0
Композитный 1	33	98,0	91,8	93,6
Композитный 2	21	98,0	88,7	89,8

Экспериментальные данные свидетельствуют о высокой эффективности бактериального окисления применительно к концентратам, полученным при обогащении исследуемых сульфидных руд.

На основании вышеизложенного для переработки руд данного типа рекомендована технология, включающая двухстадиальное измельчение (полусамозмельчение на первой стадии и шаровое – на второй), флотационное обогащение, бактериальное окисление полученных флотоконцентратов с последующим сорбционным цианированием продуктов окисления. Общее извлечение золота по данной технологии составляет 82,6 %.

Библиографический список

1. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: в 2-х томах-Иркутск: ОАО"Иргиредмет, 1999. - 786с.
2. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов: Учебное пособие для вузов. - М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2005. – 566 с.
3. Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото. Упорные руды. - М.: Издательский дом "Руда и металлы", 2013. - 452с.

Д.Ю.Федосеев¹, Т.С.Минеева²

¹ магистрант гр. МЦм-17-1, ИРНИТУ, e-mail: denfedoseev76@mail.ru

² к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ

На сегодняшний день значительно увеличилась доля разведываемых и вовлекаемых в переработку упорных золотосодержащих руд характеризуемых как сорбционноактивные. Упорность такого типа руд проявляется ввиду наличия в вещественном составе природного углеродистого вещества, обладающего различной степенью сорбционной активности к золотоцианистому комплексу. Содержание углеродистого вещества в руде может изменяться в широком диапазоне, достигая 8 %. Наличие этой вредной примеси оказывает существенное влияние на технологию переработки руд и концентратов, что в целом негативно отражается на экономических показателях золотоперерабатывающих предприятий. Поэтому перед специалистами обогащательной отрасли остро стоит вопрос о решении данной проблемы.

С целью снижения негативного влияния природного углеродистого вещества различными методами проводятся исследования. Основными из перспективных направлений являются предварительное флотационное выделение углеродистого вещества или его «депрессия» на стадии сульфидной флотации с использованием реагентов подавителей углерода.

На руде одного из месторождений, содержащей в своем составе природное углеродистое вещество, были выполнены заверочные лабораторные исследования.

Результаты заверочного теста по гравитационному обогащению подтверждают целесообразность реализации ранее рекомендованной схемы узла гравитации для переработки руды месторождения. В результате теста получено извлечение золота в гравитационный концентрат на уровне 54,8 % при содержании металла в концентрате 262 г/т и выходе 0,4 %, в промпродукт гравитации – на уровне 13,8 % при содержании золота в промпродукте – 19,8 г/т и выходе – 1,32 %. Содержание золота в хвостах гравитационного обогащения составило 0,60 г/т, в исходной руде по балансу – 1,90 г/т.

Тестовые опыты по цианированию гравиоконцентрата и промпродукта гравитации, полученных при обогащении пробы, подтвердили установленные ранее высокие показатели извлечения золота. Для гравиоконцентрата и промпродукта гравитации извлечение ценного компонента составило 99,5 и 96,5 %, соответственно. При этом расход

NaCN составил 12 кг/т для гравиконоцентрата и 6,5 кг/т для промпродукта гравитации.

Определены оптимальные условия цианирования хвостов гравитации: крупность 80 % класса минус 0,071 мм; концентрация NaCN – 0,5 г/л; продолжительность выщелачивания – 16-24 ч; отношение Ж:Т=1,5:1. В указанных условиях извлечение золота составило 77,1 % от операции (24,2 % от руды), расход цианида натрия на 1 т руды – 0,74 кг.

Установлено, что хвосты гравитации обладают высокой сорбционной активностью 92 %.

С целью снижения сорбционной активности природного углистого вещества на хвостах гравитации пробы руды были опробованы реагенты-подаватели природной сорбционной активности руды, в частности, керосин.

Выявлено, что использование керосина в качестве реагента-подавателя оказывает положительное влияние на снижение сорбционной активности хвостов гравитации, а также увеличение извлечения золота. Так сорбционная активность при цианировании с керосином снизилась на 17,1 %: с 92, до 74,9 %, а извлечение золота увеличилось с 11,5 до 44,3 % при выщелачивании без сорбента и с 77,1 до 84,3 % в присутствии сорбента и керосина. Однако концентрация золота в растворе в отсутствие сорбента остаётся низкой (0,086 мг/л), что свидетельствует о высокой сорбционной активности и в присутствии керосина.

Сквозное извлечение золота по гравитационно-цианистой схеме по данным лабораторных исследований составило 92,1 %. Расход цианида натрия на 1 т руды – 0,92 кг). Однако, учитывая высокую природную сорбционную активность хвостов гравитации, невозможно на производстве организовать СІЛ - процесс в виду существенного снижения показателей извлечения золота в противоточном процессе.

Далее были проведены опыты по флотации хвостов гравитации пробы в оптимальном режиме в замкнутом цикле. Результаты опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Баланс металла в замкнутом цикле в оптимальном режиме флотации

Наименование продуктов	Выход, %	Золото		Углерод	
		Содержание, г/т	Извлечение, %	Содержание, %	Извлечение, %
К-т перемешки	1,52	30,5	81,1	4,220	9
Хвосты контрольной	98,48	0,11	19,9	0,680	91
Питание	100,0	0,5719	100,0	0,734	100

По результатам, приведенным в таблице 1, видно, что извлечение золота в концентрат флотации составило – 79,9 % при содержании

ценного компонента 30,5 г/т. Следует отметить высокое содержание $S_{орг.}$ в концентрате флотации – 4,22 % при извлечении – 9 %. Сорбционная активность флотоконцентрата составила 88 %.

По ранее рекомендованной технологии флотоконцентрат полученный при обогащении хвостов гравитации пробы, подвергался гравитационно-флотационной перерешетке, которая показала, что выход концентрата сократился в 1,5-2,0 раза, однако при этом сорбционная активность уменьшилась с 88,0 % до 64,0 %, данный показатель является относительно высоким, что вызовет трудности при переработке флотоконцентрата по СІІ – технологии.

С целью сокращения выхода флотационного концентрата и повышения содержания в нём золота, а также снижения сорбционной активности за счёт подавления углистого вещества проведены дополнительные исследования с использованием реагента-подавителя углистого вещества (ПУ).

Результаты опытов по флотационному обогащению с применением реагента ПУ показали возможность повышения содержания золота в концентрате. При этом установлено, что при увеличении расхода подавителя углистого вещества возрастает содержание углерода в хвостах обогащения (с 0,69 % до 0,93 %). Оптимальный расход ПУ составил 350 г/т.

Проверена возможность снижения массовой доли углистого вещества в концентрате флотации с использованием реагента – подавителя углистого вещества (ПУ) в оптимальном режиме флотации в условиях замкнутого цикла. Расход ПУ снижен до 250 г/т с учётом работы в замкнутом цикле.

Результаты опытов в условиях замкнутого цикла с добавлением реагента подавителя углистого вещества представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Баланс металла в замкнутом цикле в оптимальном режиме с добавлением реагента – подавителя углистого вещества

Наименование продуктов	Выход, %	Золото		Углерод	
		Содержание, г/т	Извлечение, %	Содержание, %	Извлечение, %
К-т перерешетки	0,67	71,40	81,4	1,270	1
Хвосты контрольной	99,33	0,11	18,6	0,930	99
Питание	100,0	0,5876	100,0	0,932	100

Результаты опытов, проведенных без реагента (см. табл. 1) и с подачей реагента (см. табл. 2), показали, что использование ПУ в процессе флотации способствовало снижению содержания $S_{орг.}$ в концентрате флотации с 4,22 до 1,27 % с заметным повышением качества концентрата

по содержанию золота с 30,7 до 71,4 г/т при сохранении извлечения на уровне 81-82 %.

Результаты опытов по определению сорбционной активности флотоконцентратов полученных с использованием ПУ и без, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения сорбционной активности флотоконцентратов, полученных с использованием реагента-подавителя углистого вещества (ПУ) и без него.

Номер флотоконцентрата	Содержание Au в исходном, г/т	Условия проведения опытов	Концентрация Au в растворе, мг/л	Содержание Au в кеке, г/т	Извлечение Au, %	Относительная сорбционная активность, %
Без ПУ	28,1	Без сорбента	5,3	8,10	71,2	60,0
		С сорбентом	-	1,48	94,7	
С ПУ	53,0	Без сорбента	25,5	2,40	95,5	1,9
		С сорбентом	-	1,04	98,0	

Из результатов, представленных в таблице 3, следует, что флотоконцентрат без использования ПУ обладает достаточно высокой природной сорбционной активностью, которая составляет 60 %. Извлечение золота в отсутствие сорбента составляет 71,2 %, с сорбентом – 94,7 %, остаточное содержание Au в кеках цианирования – 8,1 и 1,48 г/т соответственно. Ориентировочный расход цианида натрия на 1 т концентрата составил 10,6 кг (на 1 т руды – 0,15 кг), извести – 2 кг (на 1 т руды – 0,03 кг).

Применение при флотации реагента-подавителя углистого вещества резко снижает относительную сорбционную активность продукта с 60,0 до 1,9% и повышает извлечение из него золота при цианировании до 98,0 %.

Усреднённые показатели обогащения, полученные при лабораторных исследованиях, представлены в таблице 4.

С целью уточнения показателей гидрометаллургической переработки флотоконцентрата, полученного с использованием реагента-подавителя углистого вещества, дополнительно наработан флотоконцентрат с содержанием золота 26,9 г/т, на котором проведены исследования по определению сорбционной активности и оптимальных условий цианирования. Полученный концентрат, обладает сорбционной активностью 9,6 %, что позволяет его перерабатывать в СІІ – режиме. Оптимальные режимы сорбционного цианирования: отношение Ж:Т=1:1, концентрация цианистого натрия 2,0 г/л, продолжительность цианирования 16-24 ч, расход цианистого натрия – 8 кг/т, расход извести – 4,0 кг/т, удельный поток сорбента (уголь) 3,5-4,5 кг/т. Извлечение золота составило 96,4 %.

Таблица 4 – Показатели гравитационно-флотационного обогащения руды с использованием реагента -подавителя углистого вещества (ПУ).

Продукты обогащения	Выход, %	Содержание золота, г/т	Извлечение золота, %	Содержание углерода, %	Извлечение углерода, %
Концентрат гравитации	0,4	262,0	54,8	0,17	0,1
Промпродукт гравитации	1,3	19,8	13,5	0,31	0,4
Концентрат флотационного обогащения	0,7	71,4	26,1	1,27	1,0
Хвосты флотационного обогащения	97,6	0,11	5,6	0,93	98,5
Исходная руда	100,0	1,9126	100,0	0,92	100,0

На основании описанных выше исследований для полупромышленных испытаний рекомендуется следующая схема переработки руды: гравитация, флотация с реагентом-подавителем углистого вещества, интенсивным цианированием гравиоконцентрата, цианированием смеси промпродукта гравитации, флотоконцентрата и доизмельченных хвостов интенсивного цианирования.

УДК 669.213

РУДОПОДГОТОВКА В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Н.Д. Бадурев¹, Т.С. Минеева²

¹магистрант гр. МЦм-18-1, ИРНИТУ, e-mail: Nikolayich_85@mail.ru

²к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ

Рудоподготовка является начальным и важным этапом в технологии переработки золотосодержащего сырья. На её долю приходится много энерго- и капитальных затрат. Некоторыми источниками сообщается, что эти затраты составляют до 70% общих затрат и эксплуатационных расходов[5]. Другими источниками указывается, что энергозатраты на дробление, измельчение, грохочение и классификацию приходится 5% всей производимой электроэнергии в мире [4].

Технологическое назначение операций рудоподготовки заключается в том, чтобы раскрыть минералы при минимально возможной крупности и минимальном переизмельчении (действовать по принципу «не дробить ничего лишнего»). В настоящее время мало месторождений с крупным свободным золотом, поэтому необходимо дробить и измельчать материал, что требует огромных ресурсов [4].

Рудоподготовка включает операции грохочения, дробления, измельчения и классификации. В лабораторных исследованиях к вышеперечисленным операциям добавляется операция перемешивания, необходимая для получения представительной пробы исследуемого материала, что немаловажно, так как в рудном сырье золото распределено неравномерно.

Грохочение – процесс разделения смеси кусков руды на классы крупности путем просеивания через одно или несколько сит с отверстиями определенного размера. Зерна (куски) материала, размер которых больше размера отверстий сита, остаются при просеивании на сите, а зерна меньших размеров проваливаются через отверстия. Материал, поступающий на грохочение, называется исходным, остающийся на сите – надрешетным, а проваливающийся через отверстия сита – подрешетным [4]. Грохочение может использоваться для различных целей:

1. Предшествует стадии дробления. В этом случае из руды перед дроблением выделяют материал, размер частиц которого равен или меньше размера разгрузочного отверстия дробилки (реализация принципа «не дробить ничего лишнего»). Такая операция называется предварительным грохочением;

2. Следует за дроблением и при этом служит для контроля крупности материала, выходящего из дробильного оборудования. Это контрольное грохочение, и оно всегда проводится в замкнутом цикле с дроблением;

3. Используется в качестве сортировки материала для выделения класса определенного размера или для целей обогащения. Например, если диспергировать истиранием золотосодержащую руду россыпных и коренных месторождений, то пустая порода будет измельчаться, а включения золота либо останутся той же крупности.

Грохочение может осуществляться только при относительном движении материала и рабочей поверхности грохота; может быть сухим и мокрым. Любой грохот имеет одну или несколько рабочих поверхностей – сит, установленных в одном или нескольких коробах, совершающих качательные или встряхивающие движения. Грохота могут быть как подвижными, так и неподвижными. Неподвижные грохота используются для просеивания крупнокускового материала в операциях крупного и среднего дробления. При этом грохот должен быть установлен под углом к горизонту, превышающим угол откоса материала (для обеспечения движения материала). Из неподвижных грохотов в промышленности

нашли применение колосниковые и дуговые грохота. Для операций среднего и мелкого дробления используются подвижные грохоты с просеивающей поверхностью, выполненной в виде решет или сит. По принципу работы подвижные грохоты подразделяют на гирационные и вибрационные. Гиационные грохоты применяются в основном для грохочения крупного материала на решетках с отверстиями 250 мм. Наиболее распространенным типом вибрационных грохотов является инерционный. Еще одной разновидностью грохотов являются барабанные грохоты, состоящие из металлического каркаса, приводимого в движение вокруг своей оси [1].

Дробление и измельчение – это процессы уменьшения размеров кусков (зерен) минералов путем разрушения их механическим воздействием (раздавливанием, истиранием и ударом) т.е. действием внешних сил, преодолевающих внутренние силы сцепления, связывающие между собой частицы твердого вещества. Взрывной, электроимпульсный, высокочастотный, электротермический способы пока не являются перспективными для дробления и измельчения больших масс горных пород. Поэтому на ближайшее время главными направлениями совершенствования техники дробления и измельчения являются:

- увеличение размеров и производительности на один агрегат существующих типов машин;
- конструктивное совершенствование существующих машин и разработка новых на основе механических способов разрушения ударом, раздавливанием и истиранием;
- разработка быстроходных машин высокой интенсивности, большей энергоемкости и малой металлоемкости, например, центробежных, вибрационных и др [5].

Крупность зерен, до которой нужно дробить и измельчать исходный материал, определяется размером вкрапленности и принятой технологией в целом. Чем полнее раскрываются минералы при дроблении и измельчении, тем успешнее протекают последующие операции извлечения ценного компонента. Для руд с крупным золотом обычно достаточно грубого измельчения (90% класса -0,5мм). Но поскольку наряду с крупным золотом присутствует и мелкое, то чаще всего руды измельчают более тонко (до -0,71мм). Экономически целесообразную степень измельчения устанавливают с учетом ряда факторов:

- 1) степени извлечения металла из руды;
- 2) возрастания расхода реагентов при более интенсивном измельчении;
- 3) затрат на дополнительное измельчение при доведении руды до заданной крупности;

4) ухудшения сгущаемости и фильтруемости тонкоизмельченных руд и связанных с этим дополнительных расходов на операции сгущения и фильтрования [5].

Как правило, руду вначале подвергают крупному и среднему дроблению с поперечным грохочением. Иногда применяют третью стадию мелкого дробления. После двухстадиального дробления обычно получают материал крупностью -20мм, после трехстадиального крупность материала иногда снижается до 6мм. Дробленный материал поступает на мокрое измельчение, которое чаще всего осуществляют в стержневых и шаровых мельницах. По числу приемов измельчения различают одно-, двух- и трехстадиальные схемы. Одностадиальная схема применяется при относительно крупном конечном продукте измельчения (<0.2мм). При более тонком (<0.15мм) измельчении материала более экономично двухстадиальное измельчение, получившее наибольшее распространение. По данной схеме мельницы устанавливают последовательно – одна мельница первой стадии для более крупного измельчения материала и одна или несколько мельниц во второй стадии для доизмельчения крупного продукта первой стадии до кондиционной крупности. Аппараты первой стадии могут работать как в открытом, так и в замкнутом или частично замкнутом циклах, второй – обязательно в замкнутом цикле. При полузамкнутом цикле можно любую часть песков первичного классификатора направлять во вторичную мельницу, а также работать при открытом цикле в первой мельнице, направляя все пески первичного классификатора во вторую мельницу. В этом случае первичный классификатор будет играть роль предварительного классификатора второй стадии измельчения [2].

При самоизмельчении и полусамоизмельчении вследствие особенностей процессов применяются иные схемы. Для самоизмельчения характерно накапливание в мельнице кусков критического размера, т.е. крепких, окатанных кусков размерами 15-40 мм, которые не измельчаются крупными кусками руды и в то же время они недостаточно велики, чтобы эффективно измельчать другие куски. Чтобы мельница самоизмельчения надежно работала, необходимо предусматривать способы предотвращения накапливания критических кусков и возможность регулирования дробящей нагрузки. На практике применяют следующие способы управления дробящей нагрузкой мельницы:

– добавка в мельницу крупных стальных шаров в количестве 10% объема мельницы (шары дробят критические куски и восполняют недостаток крупных кусков в мельнице);

– вывод из мельницы крупных окатанных кусков, в том числе и критического размера для додробливания и возвращения в мельницу.

Контроль крупности измельчения осуществляется с помощью операции *классификации*. Она основана на разделении твердых частиц по

крупности вследствие их различной скорости падения в водной среде под действием силы тяжести или при действии центробежных сил. В зависимости от этого промышленные классификаторы подразделяются на спиральные и гидроциклоны. Спиральные классификаторы представляют собой наклонное полуцилиндрическое корыто, в котором на продольном валу медленно вращается спираль, диаметр которой зависит от производительности. Классификация материала осуществляется методом свободного осаждения твердых частиц под действием силы тяжести и основана на различной скорости падения в водной среде частиц разной крупности. Процесс классификации в гидроциклонах значительно ускоряется, так как для разделения частиц материала по крупности в жидкой среде вместо силы тяжести используется центробежная сила, которая во много раз превышает первую. Гидроциклон состоит из верхней цилиндрической и нижней конической частей. Для классификации пульпа под давлением поступает тангенциально в верхнюю область цилиндрической части аппарата через питающий патрубок, за счет чего приобретает внутри аппарата вращательное движение. Появляющийся спиральный поток сжимается книзу в конической части, и в некоторой точке раздваивается на два потока. Один из них, содержащий более тяжелые (крупные) частицы, опускается вниз по спирали и выходит через нижнюю насадку, называется песковой. Второй поток, поднимаясь по спирали вверх внутри основного потока, выходит через верхнее отверстие, снабженное сливной насадкой. Наряду с классификацией гидроциклоны могут использоваться для обесшламливания пульп, обогащения руд в водной среде или в тяжелых жидкостях, в качестве обезвоживающего аппарата [3].

Библиографический список

1. Леонов С. Б., Минеев Г.Г., Жучков И.А. Гидрометаллургия : учеб. для вузов [в 2-х ч.]. Ч. 1. Рудоподготовка и выщелачивание. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1998. – 702 с.
2. Жучков И.А. Основы производства и обработки металлов Ч.1. Основы производства металлов: учеб.пособие.– Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2008. – 148с.
3. Metallurgy благородных металлов: учебник для вузов / И.Н. . Масленицкий [и др.]. – М.: Metallurgy, 1987. – 432 с.
4. Андреев С.Е., Перов В.А., Зверевич В.В. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых: учебник для вузов. – М.: Изд-во Недр, 1980. – 415с.
5. Андреев Е.Е., Тихонов О.Н. Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению: учебник для вузов. – С-Пб.: Изд-во С-Пб техн. ун-та, 2007. – 439с.

УДК 669.01.53

РУДНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Н.В. Немчинова¹, А.А. Попов², Бушуев К.С.³

¹ доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: ninavn@yandex.ru

² аспирант гр. аМЦМ-18-1, ИРНИТУ, e-mail: antonpopov2018@yandex.ru

³ студент гр. МЦМ-16-1, e-mail: kafmcm@istu.edu

Производство технического кремния - сложный физико-химический процесс, протекающий при высоких температурах в электродуговых печах [1]. Рудным сырьем для производства кремния служат руды с содержанием не менее 99 % кремнезема [2, 3].

В настоящее время в России существует два завода по производству технического кремния, входящие в компанию «РУСАЛ»: «РУСАЛ Кремний Урал» (в г. Каменск-Уральский Свердловской области) и АО «Кремний» (в г. Шелехов Иркутской области).

Годовая производительность завода «РУСАЛ Кремний Урал» составляет около 30000 тонн кремния. В качестве кремнеземсодержащего сырья на заводе используют кварциты трех месторождений: Светлореченского (Свердловская область, в 19 км западнее г. Екатеринбург), Первоуральского (Свердловская область, Первоуральский район) и Баничского (Украина, Сумская область, с. Баничи). Содержание примесных оксидов в данных образцах кварцитов, поставляемых на завод, за девять месяцев 2018 года, представлен в таблице 1.

Таблица 1

Содержание примесей кварцитов Первоуральского, Светлореченского и Баничского месторождений

Наименование месторождения	Месяц	Содержание примесей		
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
Первоуральское месторождение	Январь	0,120	0,120	0,016
	Февраль	0,100	0,120	0,016
	Март	0,110	0,200	0,011
	Апрель	0,090	0,260	0,013
	Май	0,110	0,290	0,012
	Июнь	0,140	0,260	0,012
	Июль	0,150	0,230	0,014
	Август	0,130	0,250	0,010
	Сентябрь	0,130	0,270	0,009
Баничское месторождение	Январь	0,042	0,060	0,019
	Февраль	0,037	0,050	0,019
	Март	0,039	0,060	0,029

	Апрель	0,037	0,040	0,016
	Май	0,043	0,070	0,016
	Июнь	0,036	0,050	0,013
Баничтское месторождение	Июль	0,035	0,040	0,019
	Август	0,036	0,040	0,015
	Сентябрь	0,035	0,030	0,013
Светлореченское месторождение	Январь	0,026	0,046	0,016
	Февраль	0,025	0,077	0,019
	Март	0,027	0,060	0,023
	Апрель	0,024	0,040	0,012
	Май	0,022	0,050	0,018
	Июнь	0,030	0,050	0,015
	Июль	0,031	0,053	0,024
	Август	0,030	0,050	0,020
	Сентябрь	0,034	0,040	0,013

В качестве восстановителя для производства кремния используют древесный уголь, каменные угли различных производителей (Шубаркольского месторождения Республики Казахстан, Колумбии) и нефтяной кокс, поставляемый с АО «Ангарская нефтехимическая компания» (г. Ангарск Иркутской обл.); также в качестве разрыхлителя шихты используется древесная щепа.

Годовая производительность АО «Кремний» составляет около 33000 т кремния. Это самый крупный производитель технического кремния в России. В качестве кремнеземсодержащего сырья используют кварциты с рудника «Черемшанский» Черемшанского месторождения (расположенного в Республике Бурятия), входящего в структуру предприятия. Содержания примесей в образцах данного кварцита, поставляемого на завод, за девять месяцев 2018 года представлен на рисунке 1.

Незначительные колебания в значениях содержания примесных оксидов в партиях кварцита, поступающего с рудника, связаны с неоднородностью распределения основного рудного тела в месторождении.

При производстве кремния к кремнеземсодержащему сырью предъявляются высокие требования по химическому составу, поскольку это напрямую влияет на качество получаемой продукции, в особенности, эти требования касаются содержания оксида железа в сырье, поскольку в процессе флюсово-окислительного рафинирования, применяемого на предприятии, данный оксид не переходит в шлак, а практически полностью переходит в готовую продукцию. Также к кварциту предъявляются требования по гранулометрическому составу, оказывающему влияние на нормальный ход восстановительной плавки

кремния. На АО «Кремний» в печи подается кварцит фракцией 20-100 мм. Содержание фракции кварцита в шихте менее 20 мм и более 100 мм допускается не более 5%.

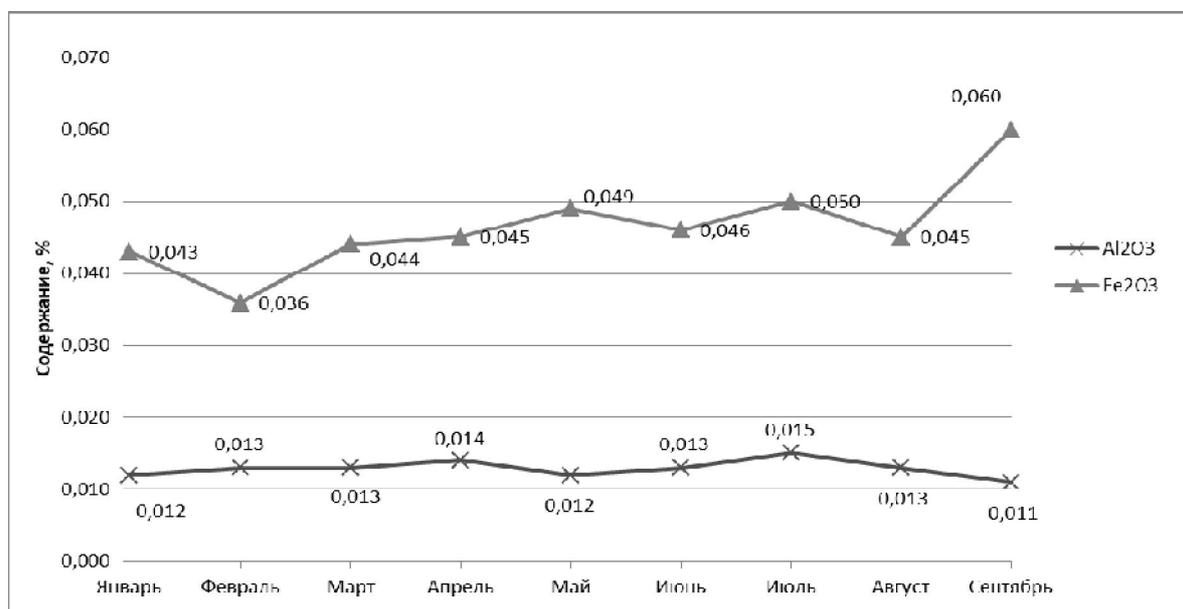


Рис.1. Содержание примесных оксидов в кварците Черемшанского месторождения

До поставки на предприятие кварцит проходит выходной контроль на руднике «Черемшанский». Методика выполнения выходного контроля заключается в следующем: от каждой отгружаемой партии массой не более 500 т контролер отбирает не менее 40 точечных проб, масса каждой точечной пробы должна быть не менее 2,5 кг. При увеличении массы партии свыше 500 т количество точечных проб увеличивается на каждые 70 т не менее трех проб. Точечные пробы контролер отбирает совком в момент погрузки кварцита в вагон с вновь образованной поверхности перегружаемой руды без выкапывания лунок, после чего объединяет в одну объединенную пробу.

Пример отбора количества точечных проб, которые необходимо отобрать с одного вагона

Количество отгружаемого кварцита 500 т. Партия состоит из девяти вагонов, загруженных кварцитом. Количество точечных проб на отгружаемую партию составляет 40. Т.е. если разделить 40 на 9, получим 4,4 шт. проб. Следовательно, с каждого вагона необходимо отобрать не менее 5 точечных проб кварцита. После отбора проб кварцита проводится определение его гранулометрического состава. Первым определяют содержание фракции менее 20 мм. Пробу кварцита перед рассевом взвешивают, после чего производят рассев на лабораторном грохоте ГИ-06, с ячейей сита 20 мм. Далее взвешивают подрешетный продукт и рассчитывают по формуле количество фракции менее 20 мм (в %).

Определение количества фракции более 100 мм проходит по той же методике, только на грохоте устанавливается сито с ячейей 100 мм и взвешивается надрешетный продукт. Далее пробу измельчают до фракции менее 1 мм, прессуют и проводят анализ химического состава кварцита на содержание в нем Fe_2O_3 и Al_2O_3 рентгенофлуоресцентным методом на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL 9900.

На рис.2 приведена схема подготовка проб кварцита к анализу по определению химического состава.

После определения химического состава кварцита ему присваивается марка, затем отправляют на предприятие по производству технического кремния. По прибытию на завод кварцит проходит входной контроль, идентичный выходному контролю рудника «Черемшанский».

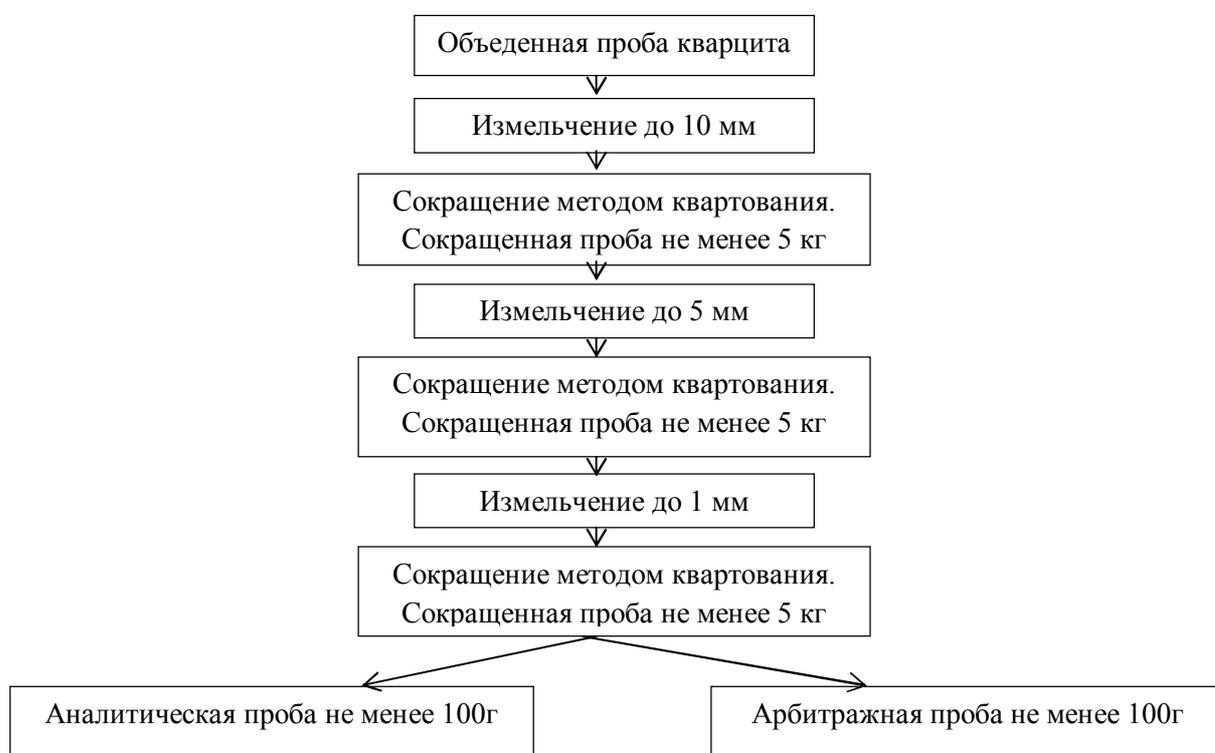


Рис. 2. Схема подготовка проб кварцита к анализу по определению химического состава

В последнее время кварцит, поступающий в производство, по химическому составу отвечает требованиям технологии получения кремния, однако фиксируется повышенный расход кварцита на производство 1 т технического кремния, в связи с этим нами планируется проведение исследований по комплексному изучению свойств кварцита Черемшанского месторождения.

Библиографический список

1. Andresen B. The metallurgical silicon process revisited // Silicon for the Chemical And Solar Industry X: Proceeding of the Intern. Conf. Norway, Ålesund – Geiranger, June 28 - July 02, 2010. P. 11 - 23.

2. Катков О.М. Выплавка технического кремния: учеб. пособие. - Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1999. - 243 с.

3. Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. – Днепропетровск : Нац. металлур. акад. Украины, 2011. – 487 с.

УДК 669.054.83

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
И ЦИНКА ИЗ ПЫЛЕЙ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

А.Е. Патрушов¹, Н.В. Немчинова², А.А. Тютрин³, Д.Н. Чувашов⁴

¹ аспирант гр. аМЦМ-16-1, ИРНИТУ, e-mail: apatrushov@38.mtrci.ru

² д.т.н., заведующая кафедрой МЦМ ИРНИТУ, e-mail: ninavn@istu.edu

³ к.т.н., доцент кафедры МЦМ ИРНИТУ, e-mail: an.tu@inbox.ru

⁴ студент гр. МЦМ-17-1, ИРНИТУ, e-mail: dimachuvashov@list.ru

При производстве стали образуются шламы и пыли, содержащие до 60 % мас. железа (в виде оксидов) и до 2,5 % мас. цинка; присутствие последнего в данном техногенном сырье препятствует последующей их утилизации в доменных печах [1].

Для более глубокого изучения процесса восстановления железа и цинка при переработке пылей электросталеплавильного производства помимо экспериментальных исследований [2] нами были проведены исследования по оценке параметров технологического процесса методами равновесной термодинамики. Начальным этапом исследования являлось создание физико-химической (математической) модели карботермического восстановления железа и цинка, с помощью которой можно подобрать оптимальные условия для получения гранулированного чугуна и оксида цинка с заданными свойствами в зависимости от состава исходной шихты.

Так как восстановление железа и цинка проводится в кольцевой печи в интервале температур 80–1350°C, то для определения оптимальных условий для получения продукта с заданными свойствами целесообразно применять методы минимизации энергии Гиббса, используя программный комплекс (ПК) «Селектор», разработанный в Институте геохимии СО РАН [3] и широко применяемый для исследования металлургических процессов [4].

С помощью физико-химической модели исследован процесс восстановления железа из шихты (табл. 1), подготовленной на основе шихтовых материалов: прокатной окалины, цинковой пыли дуговых сталеплавильных печей, кварца и извести [2, 5].

Таблица 1

Состав шихты

Содержание компонентов в шихте, % мас.				
Окалина	Пыль ДСП	Уголь	SiO ₂	CaO
46,76	15,9	23,4	5,54	8,4

В модель, представленную семью резервуарами (рис. 1), были введены 30 независимых компонентов: Ag, Al, B, C, Ca, Fe, K, Mg, N, Na, P, S, Si, As, Cd, Ti, Mn, Cu, Hg, Mo, Pb, Rb, Ni, Co, Sr, Cl, F, Zn, H. Модель содержит 1020 зависимых компонентов, в том числе 710 в газообразном и 48 расплавленном состояниях.



Рисунок 1. Блок-схема 7-резервуарной модели восстановления железа и цинка из пылей электросталеплавильного производства

По результатам проведенного физико-химического моделирования установлено, что при заданном составе в первом резервуаре (зоне кольцевой подовой печи) восстановление железа завершено полностью. В печь загружен 103 г шихты и проведен процесс высокотемпературного обжига. В результате образовалось 42,55 г газа, 42,44 г восстановленного железа. Газовая фаза в первом и втором (зоне, где происходит плавление железа и завершается образование шлаков, температура 1350°C) резервуарах представлена более чем на 80 % угарным газом (CO). Соединения калия и натрия, цинка и марганца, водород присутствуют в значительном количестве. На этой стадии большая часть таких элементов как K, Na, P, Mn, Pb, Cu, S, Zn переходит в газовую фазу.

Кристаллизация расплава металла, поступившего в пятый резервуар (с температурой 25°C) из третьего (расплава), приводит к формированию

чугуна, содержащего углерод 4,89 %, серы менее 0,001 %. В целом в этом продукте на долю железа приходится 95,1 %.

Оценивая закономерности распределения элементов между основными продуктами процесса восстановления железа, можно сделать вывод, что Fe концентрируется в чугуне и лишь незначительная часть (менее 0,1%) удаляется с газовой фазой. Более 13 % углерода и менее 0,01 % серы накапливается в чугуне. В шлаковую фазу полностью переходят алюминий, кальций, магний, кремний, титан, медь, никель и почти полностью сера. В газовую фазу наиболее интенсивно поступают углерод (86,1 %), калий (99,7 %), натрий (99,1 %), фосфор (100%), азот (100 %), марганец (100 %), свинец (100 %), цинк (98,7 %), хлор (100 %), водород (100 %), кислород (73,8 %).

После конденсации слаболетучих компонентов в газовой фазе остаются только CO_2 и N_2 . Таким образом, физико-химическое моделирование показало, что с помощью предлагаемой технологии можно получать отдельно два ценных продукта: чугун высокого качества и оксид цинка. Из 103 г исходной шихты получается ≈ 4 г оксида цинка (3,9 %). В шлаке преобладающими являются минералы волластонит, в чугуне - железо и Fe_3C .

Работа выполнена по НИР 11.7210.2017/8.9 в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ.

Библиографический список

1. Айзатулов Р.С., Харлашин П.С., Протопопов Е.В., Назюта Л.Ю. Теоретические основы сталеплавильных процессов. – М.: МИСиС, 2002. – 319 с.
2. Немчинова Н.В., Черных В.Е., Тютрин А.А., Патрушов А.Е. Переработка пылей электросталеплавильного производства с целью извлечения цинка и железа // *Сталь*. – 2016, № 5. – С. 68–72.
3. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
4. Немчинова Н.В., Бельский С.С., Аксенов А.В., Васильев А.А. Использование метода минимизации свободной энергии для изучения металлургических процессов // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2014, №3. – С.151–158.
5. Пат. 2626371 РФ, МПК С22В7/02, С21В11/06, С22В19/38. Способ переработки отходов металлургического производства/ С.Ю. Одегов, И.Б. Федосов, А.П. Баранов, В.Е. Черных, А.Е. Патрушов: заявитель и патентообладатель: ООО «Урал-рециклинг». №2016135884; заявл. 05.09.2016; опубл. 26.07.2017 Бюл. №21.

УДК 622.765

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ ФТОРА ИЗ ТВЁРДЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

П.С. Гусев¹, А.С. Сафронов², А.В. Никаноров³

¹ магистрант гр. МЦМ-18, ИРНИТУ, e-mail: pavel.gusev2016.ru@yandex.ru,

² магистрант гр. МЦМ-18, ИРНИТУ, e-mail: anton_saphronov_1996@mail.ru,

³ магистрант гр. МЦМ-17, к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов, ИРНИТУ, e-mail: nikanoroff@list.ru

К 2002 г. за почти 35 лет работы на ОАО «РУСАЛ Братский алюминиевый завод» накоплено около 1 млн. т твёрдых отходов. Из трёх шламовых полей, имеющих у ОАО «РУСАЛ Братск» для складирования отходов, два практически полностью заполнены. Срок эксплуатации действующего шламового поля не превышает 3 лет.

Формирование твёрдых отходов происходит следующим образом. Производство алюминия в электролизёрах с самообжигающимся анодом сопровождается образованием большого количества угольной пены (50 – 70 кг на 1 т первичного алюминия). Снятая пена содержит значительное количество криолита и поэтому подвергается переработке методом флотации. Полученный при этом флотационный криолит возвращают в производство, а хвосты направляют на шламовое поле.

Химический состав отходов шламовых полей зависит от соотношения количеств хвостов флотации угольной пены и шламов газоочистки. В среднем отходы содержат (масс. %): F – 8-12; С – 60-65; Al₂O₃ – 8-10; Na₂O – 10-13. Наибольшую экологическую опасность для окружающей среды из компонентов шламовых полей представляют соединения фтора – криолит, фтористые алюминий и натрий.

В таких условиях сокращение до минимума количества образующихся фторсодержащих твёрдых отходов является проблемой весьма актуальной, причём не только для крупнейшего в мире Братского алюминиевого завода, но и остальных аналогичных предприятий.

В последние годы на ведущих обогатительных фабриках России происходит постепенная замена морально устаревших импеллерных флотомашиной на флотационные аппараты нового поколения с более совершенным гидродинамическим режимом работы, обеспечивающим разделение материала широкого диапазона флотуемости, среди которых наибольшее распространение получили аппараты колонного типа. Конструктивным отличием колонных аппаратов являются компактность выполнения камеры, отсутствие вращающихся в абразивной среде узлов, рациональное использование производственных площадей и объёмов.

В Иркутском национальном исследовательском техническом университете создан принципиально новый тип колонных аппаратов, в которых впервые реализован принцип самовыравнивания диссипации энергии в объёме флотационного аппарата, что позволяет устранить крупномасштабное вихревое движение и обеспечить оптимальные условия минерализации газовой фазы со значительным увеличением скорости флотации и удельной производительности аппарата [1,2]. Конструктивно это решено за счёт использования нисходящего пульповоздушного потока [1 - 2].

В отличие от существующих импеллерных флотомашин механического и пневмомеханического типа, которые можно отнести к аппаратам идеально перемешивания, когда 98 - 99 % подводимой к ним энергии затрачивается на перемешивание и только оставшиеся 1 - 2 % энергии расходуется непосредственно на флотацию, колонные аппараты с нисходящим движением по гидродинамической структуре потоков приближаются к аппаратам идеального вытеснения. Энергозатраты в данном случае на порядок ниже, чем у импеллерных флотомашин.

Процесс селекции минералов в условиях нисходящего пульповоздушного потока имеет ряд характерных особенностей. Так в области ввода исходного питания и газовой фазы создаются условия турбулентного перемешивания за счёт диссипации энергии, вводимой в аппарат. В момент дробления воздуха и формирования воздушного пузырька в него устремляется не только жидкость, но и частицы минералов, находящиеся во взвешенном состоянии в пульпе. В результате «всасывающего» эффекта в оболочку пузырька попадают как гидрофильные, так и гидрофобные минеральные частицы, т.е. минерализация воздушных пузырьков происходит неселективно.

По мере продвижения минерализованных газовых пузырьков вниз по ходу нисходящего потока они попадают в зону, в которой происходит селекция частиц. Данная зона имеет иные, по сравнению с зоной минерализации, гидродинамические условия. Для зоны селекции характерен установившийся гидродинамический режим, при котором система стремится к равномерному распределению диссипации энергии, газосодержания и скорости жидкой фазы по сечению потока.

Теоретическими расчётами установлено, что селективность разделения минералов происходит благодаря механизму «конкурентной» борьбы минеральных частиц за место на поверхности пузырька.

Так на поверхности воздушного пузырька при его движении вверх формируется динамический адсорбционный слой, состоящий из пенообразователя и собирателя. В потоке пульпы молекулы флотореагентов на поверхности воздушного пузырька, вследствие значительных конвективных потоков, сосредотачиваются в кормовой части. Одновременно частицы минералов, закрепившиеся на пузырьке,

перемещаются по нему, стремясь к наиболее низкому и соответственно наиболее устойчивому положению, также стремятся к кормовой части. Очевидно, что если минерализация поверхности пузырька превышает критическую величину, то в результате описанного явления будет происходить «конкуренция» частиц за место на поверхности пузырьков, что приведёт к осыпанию слабозакреплённых частиц [3].

Промышленные образцы колонных аппаратов с нисходящим пульповоздушным потоком производительностью по пульпе 100 - 150 м³/ч прошли успешные испытания при флотации датолитовых, флюоритовых и серебросодержащих руд [4,5].

Наибольшую эффективность колонные аппараты с нисходящим потоком проявили при регенерации фтора из твёрдых отходов алюминиевого производства [6].

По существующей в цехе производства фторсолей (ПФС) «РУСАЛ Братск» технологии, обогащение угольной пены осуществляется методом обратной флотации и включает основную, контрольную и перечистную операции. Флотация ведётся в 26 камерах импеллерных флотомашин ФМ - 04М. Высокое содержание фтора (7-9 %) в хвостах флотации угольной пены является основным препятствием для вовлечения такого материала в дальнейшую переработку. Предпринимавшиеся попытки частично выделить фторсоли из образующихся твёрдых отходов с помощью импеллерных флотомашин успехом не увенчались.

Технологическая схема дофлотации углеродсодержащей фазы хвостов обогащения угольной пены с использованием 3-х колонных аппаратов осуществляется следующим образом. Получаемые по существующей в цехе ПФС схеме флотации хвосты с содержанием углерода – 75,6 - 81,4%, фтора – 7,9 - 8,6 % подавались в зумпф насоса основной флотации. Туда же подавалась оборотная вода для создания Т : Ж – 1 : 6 - 1 : 8. В связи с тем, что при дофлотации хвостов происходит образование весьма устойчивой и насыщенной пены, трудно поддающейся разрушению, все три колонные аппарата были оснащены устройствами для орошения пены. Это позволило целенаправленно регулировать процессы, протекающие в пенном слое, и, соответственно, минимизировать механический вынос гидрофильных частиц фторсолей.

Данные, полученные в ходе проведения промышленных испытаний по дофлотации хвостов обогащения угольной пены с использованием колонных аппаратов, свидетельствуют о высокой эффективности процесса. Содержание углерода в отвальных хвостах повысилось до 89-92%, а содержание фтора не превышало 3,0%.

Снижение содержания фтора в отвальных хвостах цеха ПФС на 4,5% при годовом производстве первичного алюминия на БрАЗе около 900000 т/г и выходе угольной пены в среднем 60 кг на 1 т первичного алюминия

приведёт к сокращению выбросов фтора в окружающую среду на 600 т в год, что составляет 50 % от существующих показателей.

Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения колонных аппаратов составит 2 млн. 200 тыс. рублей с учетом дополнительных затрат. Это достигается за счет увеличения выхода флотокриолита, снижения расхода электроэнергии и затрат на капитальный ремонт, сокращения экологических платежей за выбросы фтора.

В настоящее время прорабатывается вопрос о полной утилизации хвостов обогащения угольной пены, содержащих не менее 90% углерода, путём использования их в качестве связующего при производстве асфальтового покрытия автомобильных дорог, восстановителя в пирометаллургических процессах или сжигания на электростанциях.

Библиографический список

1. Пат. РФ 2070838, В 03 D 1/02 Способ флотации. / Попов К.И., Сабанин В.А., Полонский С.Б., Попова Н.Ю.; Попов К.И. - Заявл. 08.06.94; Оpubл. 27.12.96. - Бюл. № 36.

2. Леонов С.Б., Полонский С.Б., Попов К.И. Новая технология флотации минералов на основе колонных аппаратов с нисходящим пульповоздушным движением // Материалы 19 международного конгресса по обогащению полезных ископаемых. Сан-Франциско, США, окт. 1995 г. - Сан-Франциско, США, 1995. - Т.3. - С.117-118.

3. Колонные аппараты с нисходящим пульповоздушным движением / Леонов С.Б., Полонский С.Б., Попов К.И., Попова Н.Ю., Суслов К.В. - Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1998. - 80 с.

4. Теория и практика колонных флотационных аппаратов с нисходящим пульповоздушным потоком / Полонский С.Б., Суслов К.В., Никаноров А.В., Ершов П.Р. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2001. – 94 с.

5. С.Б. Полонский, В.И.Седых, Г.Г.Минеев. Переработка серебряных руд и концентратов. - Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2000. - 108 с.

6. Никаноров А.В., Седых В.И., Полонский С.Б. Опыт эксплуатации колонных флотомашин с нисходящим пульповоздушным движением // Цветные металлы. – 2001. - № 8. – С.28-31.

Кафедра химической технологии

УДК 628.4.062

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ИОННОГО СОСТАВА ВОДНОЙ ФАЗЫ

А.А. Лычкина¹, Е.В. Янчуковская²

¹ магистрант гр. ХТм-17, ИРНИТУ, e-mail: nlyckina@gmail.com

² к.т.н., доцент кафедры химической технологии, ИРНИТУ, e-mail: lenyan@istu.edu

В последнее время вопросам экологии в системе человек-природа-окружающая среда уделяется достаточно много внимания. В связи с этим актуальным становится изучение процессов миграции и трансформации химических соединений в водных средах технологических суспензий (пульп) флотации, а также в природных водах (поверхностных водных объектах) [1,2,3].

Многие исследователи доказали, что загрязняющие вещества (металлы, органические соединения), попадая в окружающую среду, превращаются в более токсичные формы по сравнению с исходными [4]. Поэтому представляет интерес анализ формирования ионного состава водной фазы и в технологических процессах и в условиях природного гидрогеохимического режима.

В качестве объектов исследования были взяты водные суспензии кварца и амфибола (паргасита), представителей широко распространенных в земной коре силикатных минералов [5].

Первой задачей, стоящей перед исследователями, было извлечение катионов с поверхности минерала в водную фазу – выщелачивание. Данный процесс связан с растворимостью минералов; более растворимым в воде является паргасит, менее растворимым – кварц. Изучали выщелачивание катионов калия, кальция, магния, железа, алюминия, кремния, являющихся основными составными элементами минералов.

Для регулирования pH среды использовали водный раствор NaOH. Поддерживали значения pH равные 6, 8, 10. После двадцати четырех часов выдержки жидкую фазу отфильтровывали и направляли на атомно-абсорбционный химический анализ. Оставшуюся после фильтрации твердую фазу снова растворяли в деминерализованной воде при соответствующих значениях pH. Выдерживали ее в течение 10 суток и снова направляли на атомно-абсорбционный анализ.

Такую же процедуру повторяли, выдерживая отфильтрованную жидкую фазу в течение 15, 20 и 30 суток.

Второй этап исследования представлял собой анализ и статистическую обработку результатов эксперимента, выполненную в программном обеспечении MathCad и MS Excel.

Были построены зависимости результатов относительного выщелачивания распространенных ионов щелочных (Na^+ , K^+), щелочноземельных (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и тяжелых ($\text{Fe}_{\text{общ}}$, Cu^{2+}) металлов, а также Al^{3+} и Si^{4+} с одного грамма каждого минерала от времени.

Обнаружено, что извлечение данных катионов происходит не одинаково, что связано с неоднородностью межфазной поверхности твердое – жидкость. Наибольшее воздействие на ионный состав водной

фазы оказывали такие катионы минералов как калий, кальций и в щелочных условиях – кремний. Слабо выщелачивались ионы алюминия. В нейтральных условиях наблюдали повышенное извлечение щелочноземельных металлов и общего железа.

Главными катионами, способными к выщелачиванию с поверхности амфибола, оказались щелочные, щелочноземельные металлы и кремний. При значениях рН, близких к нейтральным, увеличивалось извлечение катионов магния, кальция и двухвалентного железа.

Аналогично выше описанному процессу исследовались пробы воды, взятые из водозаборных пунктов реки Бугульдейка. В качестве дополнительного исследования фотоколориметрическим методом определяли содержание меди и общего железа. Значение рН находили потенциометрическим методом.

Статистическая обработка результатов исследования позволила построить диаграммы динамики содержания ионов железа, меди и значений рН среды.

Установлено, что средние концентрации ионов железа пропорциональны величине рН. Влияние рН на ионный состав природной воды дает хорошее совпадение с данными, полученными для технологических суспензий минералов.

Следующим этапом данных исследований будет разработка математической модели процесса и определение корреляционных зависимостей ионного состава водной среды, что позволит более точно прогнозировать процессы миграции и трансформации ионов металлов, в первую очередь тяжелых, в водной среде технологических суспензий и поверхностных водных объектах.

Библиографический список

1. Кравец Е.А. Структурирование и обработка информации для целей комплексного анализа загрязнения окружающей среды // Геоинформатика. 2006. №2. С. 23-28.
2. Королева Г.П. Геохимический мониторинг загрязнения металлами-экоотоксикантами // Инженерная экология. 2005. №3. С. 22-36..
3. Молчанова Л.П. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. М.: Форум, 2007. 190 с.
4. Гунич С.В. Извлечение катионов с поверхности силикатных минералов и адсорбция додециламмония ацетата / отчет о научно-исследовательской работе «Синергетические эффекты между гетерополярными и неионогенными адсорбентами на границе раздела твердое-жидкое применительно к флотации руд», ARCUS (Россия – Франция). [Электронный ресурс]. [сайт]. www.arcus.msisa.ru.

5. Гунич С.В., Янчуковская Е.В. Анализ ионного состава водной фазы в технологических суспензиях и природных водах // Успехи современного естествознания. 2009. №8. С. 38-42.

УДК 628.4.062

АНАЛИЗ АДсорбЦИИ АМИНОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

М. А. Савина¹, Е.В. Янчуковская²

¹ студент гр. ХТОбп-16-2, ИРНИТУ, e-mail: masha060991@mail.ru

² к.т.н., доцент кафедры химической технологии, ИРНИТУ, e-mail: lenyan@istu.edu

Первичные алифатические амины и их производные как поверхностно-активные вещества применяются в различных отраслях промышленности. В то же время они являются загрязнителями и оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду. Соли додециламина часто используются в качестве флотационного реагента в процессах обогащения силикатных руд вследствие их высокой поверхностной активности [1].

Вопросам изучения адсорбции этого загрязнителя на тонких частицах силикатных минералов посвящена данная работа.

Целью исследования являлось определение остаточных концентраций додециламина (лауриламина) в воде в результате его адсорбции на поверхности кварца и амфибола [2].

Согласно модели Гаудина-Фуерстено-Сомасундаран [3] катионы аминов в нейтральном рН адсорбируются на поверхности силикатов при концентрации ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Главными механизмами адсорбции при этом являются электростатические и гидрофобные взаимодействия.

При постоянной критической величине общей концентрации додециламина в двойном слое электростатическое отталкивание между положительно заряженными функциональными группами становится меньше силы отталкивания углеводородной цепи от воды. Это, в свою очередь, приводит к образованию двумерных агрегатов амина на межфазной поверхности. Такие 2D-агрегаты называют гемимицеллами, а ККМ является критической концентрацией образования гемимицелл [4].

Эксперимент проводили при рН=10 с добавлением в раствор додециламина одного грамма кварца, выдерживали его в течение двадцати четырех часов при температуре 22°C, давлении 720 мм рт ст.

После центрифугирования отобранные пробы анализировали на спектрофотометре с использованием реактива Несслера. Предварительно

выявили оптимальные условия для фотометрического определения концентрации додециламина при длине волны 410 нм. Наиболее достоверные значения коэффициента светопоглощения для данного амина находились в пределах 400-430 нм.

Остаточную концентрацию додециламина в водной среде определяли по калибровочному графику, применяя соответствующие уравнения линейной интерполяции.

Адсорбцию додециламина на амфиболе осуществляли аналогичным образом. В этом случае было взято 0,4 грамма амфибола.

По результатам исследования построили изотермы адсорбции в виде зависимостей адсорбционной плотности единицы массы адсорбента (минерала) от остаточной концентрации адсорбата (додециламина).

Установлено, что на межфазной поверхности твердое-жидкость образуются два адсорбционных слоя, соответствующих теории мицеллообразования; критическая концентрация мицеллообразования для додециламина на кварце составляла $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, на амфиболе— $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (при рН=10), что хорошо согласуется с более ранними результатами флотации кварца [5].

Наблюдалась десорбция амина при центрифугировании растворов с 7000 об/мин без предварительного осаждения твердой фазы; поэтому для получения точных результатов сначала растворы отстаивали, затем центрифугировали при малом объеме и более высокой скорости — 19000 об/мин.

Следующим этапом исследований будет изучение возможностей фотометрического метода химического анализа; измерение дзета-потенциала, краевого угла смачивания; определение механизма адсорбции флотационных реагентов с целью выявления поверхностных явлений, оказывающих влияние на флотацию силикатных руд

Статистическая обработка результатов измерений проводилась методом полного факторного эксперимента, что дает возможность построить экспериментально-статистическую модель процесса физической адсорбции органических загрязнителей в водных средах различных объектов окружающей среды и в практике флотации комплексных руд.

Реализация модели в программном обеспечении MathCad и MS Excel позволит установить связь между параметрами, влияющими на процесс, и количественно-качественными его показателями.

Также на основе модели возможна оптимизация процесса при выбранном критерии оптимизации и соответствующих методах поиска оптимума.

Библиографический список

6. Гунич С.В. Извлечение катионов с поверхности силикатных минералов и адсорбция додециламмония ацетата / отчет о научно-

- исследовательской работе «Синергетические эффекты между гетерополярными и неионогенными адсорбентами на границе раздела твердое-жидкое применительно к флотации руд», ARCUS (Россия – Франция). [Электронный ресурс]. [сайт]. www.arcus.msisa.ru.
7. Гунич С.В., Янчуковская Е.В. Применение фотометрического метода химического анализа в исследовании адсорбции поверхностно-активных веществ // Вестник Ангарской государственной технической академии. 2009. №1. Т.3. С. 30-32.
 8. Vidyadhar A., Hanumantha Rao K. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system // Journal of Colloid and Interface Science 306. 2007. P. 195-204.
 9. Vidyadhar A., Hanumantha Rao K., Chemyshova I.V. Mechanisms of amine/feldspar interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 214. 2003. P. 127-142.
 10. Monte M.B.V., Oliveria J.F. Flotation of sylvite with dodecylamine and the effect of added long chain alcohols // Minerals Engineering 17. 2004. P. 425-430.

УДК 628.4.062

**ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ВЫСШИХ АМИНОВ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

А.В. Божко¹, Е.В. Янчуковская²

¹студент гр. ХТОБп-15-1, ИРНИТУ, e-mail: anastasiya_bozhko_1997@mail.ru
² к.т.н., доцент кафедры химической технологии, ИРНИТУ, e-mail: lenyan@istu.edu

В химической, нефтеперерабатывающей, горно-обогатительной и других областях промышленности широкое распространение получили первичные алифатические высшие амины и их производные. Как правило, они используются в качестве поверхностно-активных веществ и флотационных реагентов, однако являются загрязнителями и оказывают негативное воздействие на окружающую среду, среду обитания человека.

На сегодняшний день имеется потребность в простых, дешевых и надежных методах определения данных веществ в воде.

К методам определения концентраций этих веществ относятся методы инфракрасной спектроскопии и тонкослойной хроматографии, метод капиллярного электрофореза и другие [1,2,3]. Данные методы достаточно точны, обладают широким интервалом обнаружения

анализируемых веществ, хорошей чувствительностью, но порой не пригодны для экспресс - анализов пульп, шламов, стоков, природных вод.

В связи с этим появилась необходимость в разработке удобного и эффективного метода определения концентраций высших аминов, который в то же время показывал бы хорошие результаты.

Нами были проведены работы по применению фотометрического метода определения концентраций высших алифатических аминов, как органических загрязнителей водной среды, на примере наиболее распространенного гомолога – додециламина [4]. В выполненных исследованиях определение концентрации додециламина основано на взаимодействии реактива Несслера и ионов алкил аммония.

При разработке методики фотометрического анализа были использованы методы линейной интерполяции и калибровочного графика. Для построения калибровочного графика готовили стандартные растворы с заданной концентрацией додециламина. Диапазон концентрации амина был расширен и находился в пределах $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л — $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

С целью повышения растворимости додециламина его нейтрализовали уксусной кислотой. Регулируя значение рН раствора, перемешивая, добавляя реактив Несслера и отбирая пробы в кювету, при длине волны 410 нм измеряли коэффициент светопоглощения. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

Для выявления случайной погрешности при разработке экспериментально-статистической модели измерение коэффициента производили до 10 раз. Построение зависимости значений коэффициента светопоглощения от концентрации додециламина в растворе было выполнено в программном обеспечении MS Excel.

При создании математической модели проведенного эксперимента использовали метод полного факторного эксперимента, который дает возможность получить математическое описание исследуемого процесса в некоторой локальной области факторного пространства.

Были вычислены среднее значение ряда измеренных величин, оценка дисперсии для каждой серии параллельных опытов, расчетное значение критерия Кокрена. При соответствующем числе измерений n и доверительной вероятности $P=0,95$ определили табличное значение соответствующего критерия. Таким образом, была проверена гипотеза об однородности оценок дисперсии, полученных для разных строк матрицы планирования.

Также найдены оценка дисперсии воспроизводимости, оценка дисперсии среднего значения, табличная величина критерия Стьюдента, случайная погрешность опытов.

Значения величин показали, что случайная погрешность измерения коэффициента светопоглощения при длине волны 410 нм составляла, при различных исходных концентрациях додециламина, 0,001...0,006.

Далее был построен калибровочный график зависимости коэффициента светопоглощения, замеренного на спектрофотометре, от концентрации стандартного раствора.

Вычисление искомых концентраций додециламина в воде по калибровочному графику проводили методом линейной интерполяции по соответствующим уравнениям. Установлено, что наиболее достоверные значения коэффициента светопоглощения для додециламина находятся в интервале значений длины волны 400-430 нм. При малых концентрациях додециламина добавление реактива Несслера приводило к образованию коллоидного осадка, что отрицательно сказывалось на показаниях спектрофотометра.

Данную методику использовали при изучении остаточных концентраций додециламина, полученных при его адсорбции на межфазной поверхности силикатных минералов в водной среде [5]. Полученные результаты оказались сопоставимыми с результатами аналогичных методов.

Достоинствами изученного метода определения концентраций аминов являются быстрота его проведения, относительная простота, небольшие затраты, что становится определяющим в выборе какого-либо способа определения исследуемых веществ.

Следует отметить, что некоторые флотационные и химические реагенты, приготовленные на основе аминов, как раз используются в малых количествах, что и определяет специфичность данного метода при его узких пределах обнаружения.

Дальнейшие исследования будут направлены на вычисление коэффициентов регрессии, проверку их значимости и установление адекватности полученной математической модели.

Библиографический список

1. Определение иона аммония методом капиллярного электрофореза / М.В. Андреева, Г.Н. Ишевская, Г.Н. Сметанин // ГУП «Центр исследования и контроля воды». 2006. №2. С. 3-6.
2. Batisteli Geraldo M.B., Peres Antonio E.C. Residual amine in iron ore flotation // Minerals Engineering. 2008. N. 11. P. 2-5.
3. Дайер Д.Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М.: Химия, 2000. 492 с.
4. Гунич С.В., Янчуковская Е.В. Определение концентраций высших аминов фотометрическим методом с реактивом Несслера // Вестник Ангарской государственной технической академии. 2009. №1. Т.3. С. 27-30.
5. Гунич С.В. Извлечение катионов с поверхности силикатных минералов и адсорбция додециламмония ацетата / отчет о научно-исследовательской работе «Синергетические эффекты между

гетерополярными и неионогенными адсорбентами на границе раздела твердое-жидкое применительно к флотации руд», ARCUS (Россия – Франция). [Электронный ресурс]. [сайт]. www.arcus.msisa.ru.

УДК 66.061

**АНАЛИЗ НЕФТЯНЫХ И КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ
МЕТОДАМИ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ ^1H И ^{13}C**

И.О. Дошлов¹, И.А. Ушаков², И.К. Баторова³, В.А. Кузнецова⁴

¹ Аспирант, кафедры физики, ФГБОУ ВО ИРНИТУ,
e-mail: doshlov125@mail.ru

² К.х.н., доцент кафедры информатики, ФГБОУ ВО ИРНИТУ,
e-mail: igor-papa71@mail.ru

³ Студентка гр. ХТТбп-18-1, ФГБОУ ВО ИРНИТУ,
e-mail: vip.sharagulova@mail.ru

⁴ Студентка гр. ХТТбп-18-1, ФГБОУ ВО ИРНИТУ,
e-mail: 6vera6kuznetsova@gmail.com

Нефтяные и каменноугольные пеки являются одним из важных источников сырья для производства углеродных материалов: электроугольных, металл-углеродных, углерод-углеродных композиционных материалов, графитированных электродов, самообжигающихся анодных масс, и т.д. [1]. Наибольший интерес для оценки прогнозирования поведения пеков при переработке и свойств получаемой из них продукции представляет изучение молекулярного строения и группового состава пека. Таким вопросам посвящено большое количество публикаций, в которых авторы широко используют ЭПР и ИК-спектроскопию, ГЖХ, термогравиметрические методы анализа [2,3,4,5]. Спектроскопию ЯМР для этих целей используют сравнительно редко [6], хотя этот метод обладает значительными преимуществами при использовании количественных методик записей спектров на ядрах ^1H и ^{13}C . Представляемая работа посвящена исследованию группового состава двух нефтяных и двух каменноугольных пеков методами спектроскопии ЯМР высокого разрешения.

В нашей работе в качестве растворителя использовался дейтерохлороформ. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C рабочих растворов пеков в CDCl_3 с концентрацией 5 и 10% для ^1H - и ^{13}C - анализов, соответственно, зарегистрированы на спектрометре ЯМР Bruker DPX250 в импульсном режиме на рабочей частоте 250 МГц (^1H) и 63 МГц (^{13}C) с использованием внутренней стабилизацией условий резонанса по каналу ^2H , квадратурного фазового детектирования и использования 90° считывающих импульсов при ширине развертки 10 кГц (^1H) и 15 кГц (^{13}C). Спектры ЯМР ^{13}C

регистровались с использованием импульсной последовательности, включающей подавление спин-спинового взаимодействия с протонами только на период считывания данных для минимизации ядерного эффекта Оверхаузера, релаксационная задержка выбиралась равной 10 с для обеспечения корректного вклада в интегральную интенсивность сигналов. Образцы **1** – пек нефтяной, **2** – пек смолы пиролиза, **3**- пек каменноугольный (Запорожье), **4**- пек каменноугольный (Россия). Сравнение полученных спектров ЯМР ^1H для нефтяных пеков и каменноугольных позволяет обнаружить разницу вкладов в интегральную интенсивность спектров от ароматических атомов водорода $\Sigma\text{H}_{\text{ар}}$ и алифатических атомов водорода $\Sigma\text{H}_{\text{ал}}$.

Таблица 1 - Вклады спектральных интенсивности сигналов различных диапазонов (в %) по данным спектров ЯМР ^1H .

Образец	Спектральный диапазон, м.д.				$\Sigma\text{H}_{\text{ал}}$	Спектральный диапазон, м.д.		$\Sigma\text{H}_{\text{ар}}$	$\text{H}_{\text{ар}}/\text{H}_{\text{ал}}$
	0-1,0	1,0-2,0	2,0-3,0	3,0-5,0		6,0-8,5	8,5-9,5		
1	11,6	40,7	18,7	5,9	76,9	19,8	3,3	23,1	0,30
2	1,7	9,4	20,5	11,9	43,5	51,9	4,6	56,5	1,30
3	0,1	1,1	8,8	4,8	14,8	75,5	9,7	85,2	5,76
4	0,1	2,1	7,3	5,1	14,6	74,3	11,1	85,4	5,85

Анализируя можно отметить, что для исследованных каменноугольных пеков различного происхождения спектральные параметры близки по величине. Спектры характеризуются уширенными линиями характерными для полимерных структур. В образце **1** – основными компонентами дающими вклад в интеграл алифатической части являются резонансы метиленовых групп насыщенных фрагментов (1.0-2.0 м.д.), соответствующие цепям $(-\text{CH}_2-)_n$ ($n > 3$). В образце **2** существенный вклад в интенсивность алифатической части спектра вносят сигналы атомов водорода в α -положении к ароматическим циклам. Для образцов пеков **1** и **2** существенно различается относительный вклад алифатической части спектра в общую интегральную интенсивность, что отражается на величине $\Sigma\text{H}_{\text{ал}}$ и отношении $\text{H}_{\text{ар}}/\text{H}_{\text{ал}}$. В спектральной области 8.5-9.5 м.д. для пеков **3** и **4**, наблюдается более сложный характер сигналов, которые принадлежат протонам, входящим в полиароматические структуры фенолового типа.

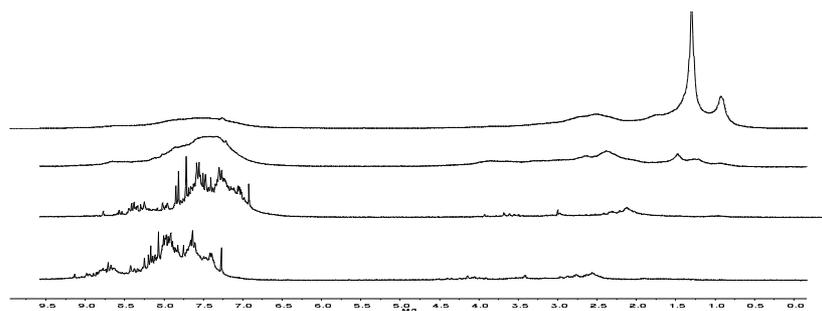


Рисунок 1 - Спектры ЯМР ^1H образцов пеков 1-4

Анализ полученных спектров ЯМР ^{13}C позволяет отметить качественные особенности строения компонент пеков **1-4**. В первую очередь это отсутствие сигналов 150-200 м.д. Этот факт позволяет с уверенностью установить отсутствие в структурах компонент пеков карбонил- и карбоксил содержащих фрагментов. Также можно утверждать об отсутствии О-алкил и О-арил функциональных групп, для которых характерны сигналы в области спектра 50-60 м.д. и 145-160 м.д. соответственно (Рис.2).

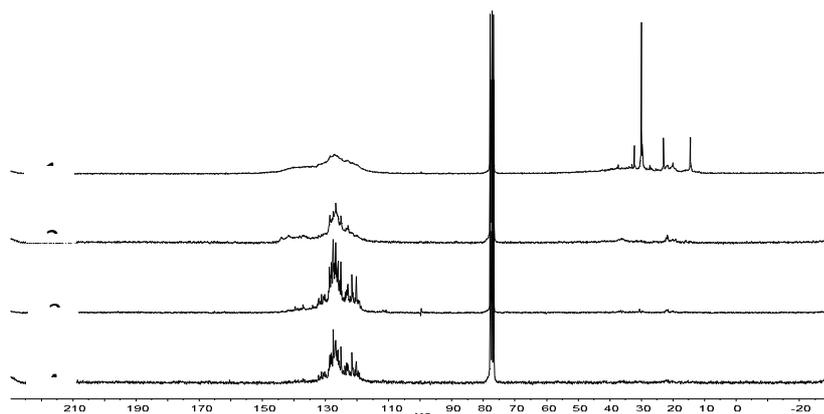


Рисунок 2 - Спектры ЯМР ^{13}C образцов пеков 1-4.

(Интенсивный сигнал 77 м.д. принадлежит растворителю). Для нефтяного пека **1**, в спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются узкие интенсивные сигналы в диапазоне 10-30 м.д., характерные для насыщенных линейных алифатических цепей. По данным относительной интегральной интенсивности этих сигналов, длину таких фрагментов можно оценить в 7-8 углеродных атомов. Интегральные интенсивности всех сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C были нормированы на 100 единиц и приведены в таблице 2. Для нефтяных пеков **1** и **2** наблюдается большой вклад сигналов ^{13}C в области 130-150 м.д. по сравнению с данными для каменноугольных пеков. Эта область спектра отвечает резонансам четвертичных атомов ароматических структур, непосредственно связанных с алифатическими

фрагментами ($C_{ар}$ -алкил группы). Также как и протонные спектры, спектры ЯМР ^{13}C угольных пеков **3-4** более разрешены, что дополнительно может указывать на более простой состав компонент пека, не склонный к полимеризации.

Таблица 2 - Вклады спектральных интенсивностей сигналов от различных диапазонов (в %) по данным спектров ЯМР ^{13}C

Образец	Спектральный диапазон, м.д.				$\Sigma C_{ал}$	Спектральный диапазон, м.д.		$\Sigma C_{ар}$
	0-17	17-25	25-41	41-60		90-133	133-160	
1	4,1	8,2	23,5	5,2	41	43	16	59
2	0,7	4,2	7,9	3,2	16	61,5	22,5	84
3	0,7	1,5	2,6	1,2	6	84,5	9,5	94
4	1,6	2,5	2,6	2,3	9	87,1	3,9	91

Проведенное исследование нефтяных и каменноугольных пеков методом ЯМР- спектроскопии показало достаточную информативность данных спектров ЯМР 1H , что может быть использованным при мониторинге технологического процесса производства пека, позволяя извлекать дополнительную информацию по которой можно устанавливать корреляцию с физическими параметрами составов пеков. В частности, происхождение пеков (нефтяной, каменноугольный), определяется однозначно по параметрам $N_{ар}/N_{ал}$, $\Sigma C_{ал}$, $\Sigma C_{ар}$.

Библиографический список

1. Мухамедзянова А.А., Хайбуллин А.А., Теляшев Э.Г., Гимаев Р.Н.; Получение нефтяного пека из остатков переработки нефти/ Химия технология топлив и масел. 2011 № 2. с. 10-13.
2. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 408 с.
3. Ваксман С.А. Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. М.: Наука, 1937
4. Мухамедзянова А.А., Абдуллин М.И., Мухамедзянов А.Т., Гимаев Р.Н.; Кинетика образования мезофазы при термополиконденсации высокоароматизированных нефтяных остатков/ Вестник Башкирского университета. 2012 № 4. с. 1721-1725.

5. Калечиц И.В. химия гидрогенизационных процессов. М.: Химия, 1973. 192 с.

6. Leon V. Average molecular weight of oil fractions by NMR//Fuel. 1987. V. 66. № 10. p. 14.

УДК 661.12:661.17

**ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩАЯ ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА, ЕЕ
ПРИМЕНЕНИЕ И ПУТИ МОДЕРНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ**

Карасёв Е.В.¹, Белозерова О.В.², Дианова Н.Г.³

¹магистрант гр.ХТм-17, ИРНИТУ, e-mail: karas1494@mail.ru

²к.х.н., доцент кафедры химической технологии, ИРНИТУ, e-mail: ovbelozerova@list.ru

³к.х.н., м.н.с. отдела прикладной химии, ИрИХ СО РАН им. А. Е. Фаворского, e-mail: dianatalij@irioch.irk.ru

Решение проблем в области медицины является одним из важнейших аспектов жизни человека. В связи с создавшейся политической ситуацией, возникает необходимость в импортозамещение зарубежных препаратов аналогами отечественных производителей. Поэтому в нашей стране большое внимание уделяют внедрению новых лекарственных препаратов. Любой новый препарат должен соответствовать таким требованиям как:

- простота и экологичность процесса его получения как в лабораторных, так и в промышленных масштабах;
- конкурентоспособность с зарубежными аналогами (в дальнейшем полностью переход на отечественный аналог);
- низкая стоимость препарата;
- доступность на прилавках отечественных аптек.

В медицине очень часто кровотечения сопровождаются и осложняются различными бактерицидными и инфекционными заражениями. В связи с этим возникает необходимость создания кровоостанавливающего, антисептического (антибактериального) средства или препарата. Данные препараты имеют важное значение в лечение, когда терапевтический эффект различных антибиотиков низок.

Феракрил – гемостатический препарат местного действия, лекарственная форма которого представляет собой водный раствор железосодержащей полиакриловой кислоты. Он сочетает в себе кровоостанавливающий эффект с антибактериальными и анестезирующими свойствами. В мировой медицинской практике данному препарату аналогов не имеется. Феракрил обеспечивает эффективное и быстрое прекращение кровотечения преимущественно капиллярных и

кровотечений, возникающих при повреждении сосудов, снабжающих кровью внутренние органы, в различных случаях хирургии и травматизма, требующих быстрого медицинского вмешательства. Феракрил благоприятствует быстрому восстановлению поврежденных кожных покровов при различных видах ожогов с различной степенью тяжести, так же устраняет зуд от укусов насекомых [2].

Феракрил не является токсичным, не оказывает аллергических и побочных действий при соприкосновении с кожными покровами человека. При хирургических вмешательствах с использованием феракрила в послеоперационный период не наблюдается повышения эритроцитов и лейкоцитов. В случае небольших кровопотерь уровень гемоглобина остается в пределах нормы и риск образования внутрисосудистых тромбов равен нулю. Не отмечено отрицательного влияния на функцию образования, развития и созревания клеток крови и состояние внутренних органов [5].

Преимущества феракрила следующие [3]:

- Быстрый кровоостанавливающий эффект даже при ухудшенном свертывании крови;

- Обладает антибактериальным, противогрибковым и обезболивающим свойствами. Феракрил препятствует развитию раневой инфекции, благодаря антимикробному эффекту, предотвращающему заражение ран.

- Феракрил бесцветен, поэтому он намного предпочтительней окрашенных антисептических средств, таких как спиртовой раствор йода и бриллиантовой зелени (в простонародье зеленка) [4];

- Умеренное местное анестезирующее действие;

- Ускорение заживления ран;

- Простота производства феракрила в промышленных масштабах;

- Препарат, который не требует рецептурного выпуска;

- Низкая стоимость;

- Возможность стерилизации препарата.

Благодаря этим преимуществам, феракрил применяется в различных областях медицинской практики (хирургия, стоматология, раны и ожоги и т.д.).

В области хирургии показан очень быстрый гемостатический эффект феракрила при лапароскопической холецистэктомии; в проктологии - при геморроидальном кровотечении феракрил считают очень эффективным препаратом [3]; в стоматологии феракрил используется для остановки кровотечения после пульпотомии и удаления зуба [3].

Для местного лечения ран и ожогов в виде первой помощи и при дальнейшем лечении феракрил обеспечивает остановку кровотечения, профилактику инфицирования и умеренный обезболивающий эффект [3].

Важное место принадлежит феракрилу в военной хирургии в полевых условиях, а также при оказании неотложной и первой медицинской помощи. В военной медицине и медицине катастроф препарат относится к незаменимым. Он эффективно применяется при чрезвычайных ситуациях, в экспедициях, при производственных, спортивных и бытовых травмах [4, 2].

На сегодняшний день на основе феракрила уже созданы пластыри, салфетки, аэрозоли [1].

Благодаря широкому спектру применения феракрил имеет колоссальное преимущество перед другими известными гемостатическими средствами местного применения.

Кроме медицины железосодержащая полиакриловая кислота применяется в технических целях в качестве водополимерной закалочной среды (ВЗС). Для получения ВЗС, которая также представляет собой водный раствор железосодержащей полиакриловой кислоты, необязательно производить дополнительную очистку последней.

Водополимерная закалочная среда ПК-2 предназначена для термообработки металлов и сплавов на машиностроительных, металлургических и ремонтно-механических заводах поскольку негорючая, взрыво- и пожаробезопасная, нетоксичная и экологическая безопасная жидкость. Среда ПК-2 поставляется в виде водополимерного концентрата. Для получения рабочего раствора ПК-2 концентрат разбавляется обычной водой. Концентрация полимера в рабочем растворе ВЗС ПК-2 зависит от марки, закаливаемой стали (сплавов) и требуемой охлаждающей способности. Рабочий раствор закалочной среды ПК-2 имеет водородный показатель рН 8-12 и не вызывает коррозии металлов [6].

Среда ПК-2 является универсальной, так как ее можно использовать для термической обработки (заковки) деталей и заготовок из сталей и сплавов различных марок (кроме алюминиевых) любых форм и конфигураций. Детали, обработанные в среде ПК-2, имеют более равновесную и мелкозернистую структуру, чем при заковке в масле. Благодаря данному способу заковки в закалочной среде ПК-2 повышается время эксплуатационных действий изделий в различные погодные условия [6].

В связи с тем, что наука развивается и движется вперед, и за последние годы получены другие представители металлосодержащей полиакриловой кислоты (циакрил, аргакрил), обладающие ценными свойствами, защищенная патентом 2112593 (1998 г.) технология получения железосодержащей полиакриловой кислоты требует усовершенствования и

модернизации. Одним из основных путей модернизации –это использование представленной в патенте технологической схемы не только для получения железосодержащей полиакриловой кислоты, но и для синтеза циакрила и аргакрила, которые также являются кровоостанавливающими веществами, проявляющие более сильные антисептическое и антибактериальное действия. Чтобы технология получения железосодержащей полиакриловой кислоты была применима для всех трех соединений необходимо произвести следующие усовершенствования:

- обычный стальной реактор заменить омываемым;
- установить дополнительный абсорбер с анионитами (для получения аргакрила);
- установить вакуумную сушку (для получения циакрила).
- установить систему автоматизации.

Библиографический список

1. В.И. Ищенко, Промышленная технология лекарственных средств, учебное пособие: 2 изд., Витебск: изд-во УО ВГМУ, 2012 г. – 567 с.

2. К.А. Абзаева. Первый представитель новых уникальных гемостатиков - феракрил: применение в практической медицине. Материалы IX международной научно-практической конференции «Наука в современном информационном обществе». США: Издательство «CreateSpace», 2016 г. – 223 с.

3. Компания «Mili Healthcare». Гемолок (феракрил) - уникальный гемостатик местного действия с расширенными свойствами. Журнал «Жіночий лікар» №5.: Киев – 2008, 22-24 с.

4. Пат. 698622 РФ, 1979 (Авторы: Анненкова В.З., Воронков М.Г. и др.)

5. Пат. 2278669 РФ, 2006(Авторы: Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Фадеева Т.В. и др.)

6. Пат. 724581 РФ, 1970 (Авторы: Анненкова В.З., Воронков М.Г., и др.)

УДК 665.64

НЕФТЯНОЙ ПЕК ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАЧЕСТВЕННОЙ АНОДНОЙ МАССЫ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КРЕКИНГА

Дошлов И.О.¹

¹аспирант Института энергетике кафедры физики ИРНИТУ, e-mail: doshlov125@mail.ru;

Связующие вещества— материалы, обеспечивающие при определённых условиях (температура, давление и др.) связывание мелкодисперсных материалов (нефтекоксую мелочь, угольные отсевы, отходы и др.) в конгломерат. Различают две большие группы связующих материалов: органические (нефтяные битумы, каменноугольные пеки и смолы и др.), неорганические (цементы, глины, растворимое стекло, чугунная стружка и др.) и комбинированные (битумы и глина, известь и сульфитные щелока, битумы и сульфит-спиртовая барда и др.). Остановимся подробнее на органических связующих.

Пеки в зависимости от спекающей способности классифицируются на следующие группы.

К первой группе спекающих добавок можно отнести нефтепродукты, полученные недеструктивной переработкой нефти, такие, как битумы, асфальты.

Вторую группу спекающих добавок составляют продукты деструктивной переработки нефти, позволяющие частично использовать при изготовлении углеродных материалов. К таким могут быть отнесены продукты висбрекинга, термического крекинга, окисленные крекинг-остатки, продукты гидрирования углей.

К третьей группе - сверхактивным спекающим добавкам относят каменноугольные пеки, а также пеки, полученные из продуктов пиролиза и в процессах термополиконденсации нефтяного сырья. В отличие от других групп эти связующие используются в производстве углеродных материалов полностью.

В любой области применения нефтяные пеки конкурируют с пеками из другого природного сырья, прежде всего с каменноугольными, отличаясь от них более высокой реакционной способностью в термохимических процессах, меньшей канцерогенностью и другими преимуществами.[2]

Каменноугольным пеком называется остаток, получаемый при фракционировании каменноугольной смолы. Это продукт черного цвета, однородный по внешнему виду. Пек застывает в определенном температурном интервале в твердую хрупкую массу, имеет раковистый излом. Определенной температуры плавления и застывания он не имеет: плавится в температурном интервале.

По данным Всемирной организации здравоохранения, заболеваемость населения раком на 70-80 % зависит от действия факторов внешней среды- химических канцерогенных веществ, в том числе - полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

В соответствии с ГОСТом 12.1.005-88 к первому классу опасности отнесены смолистые возгоны каменноугольных смол и пеков. Предельно допустимые концентрации для при содержании в них бенз(а)пирена (БП) менее 0,075, принята 0,2 мг/м³, при содержании БП в интервалах 0,075-

0,15 и 0,15-0,3 % соответственно 0,1 и 0,05 мг/м³. Для БП - общепринятого индикатора канцерогенности - ПДК- 0,0015 мкг/м³.

Различными исследованиями установлено, что образование ПАУ происходит при температуре 600-850°С при совместном пиролизе алифатических и ароматических углеводородов. По другим данным ПАУ образуются при сухой перегонке и неполном сгорании топлива при температурах 300- 400 °С.

Технологический процесс производства электродной продукции предусматривает переработку среднетемпературного каменноугольного пека при температурах: подготовка и хранение пека - до 180°С, смешивание электродных масс - 125 - 140°С, прессование остывшей до 85-105 °С массы - при температуре калибра мундштука 140-165 °С. При обжиге изделий температура в теле заготовки достигает 850-900 °С. Таким образом в процессе переработки каменноугольного среднетемпературного пека происходит не только выделение уже имеющегося БП, но и его синтез.[3]

Не смотря на то, что технологические приемы снижения канцерогенности каменноугольного пека известны, промышленного использования они не нашли. Канцерогенность каменноугольных пеков остается высокой, следовательно, высока и онкоопасность, использующих его производств. Поэтому остается актуальной задача поиска заменителей каменноугольного пека, характеризующихся меньшей канцерогенностью или полным ее отсутствием. Оптимальным вариантом снижения онкоопасности электродного производства, по мнению многих исследователей, может быть замена каменноугольного пека - связующего на пек нефтяной природы.

Кроме всего прочего использование каменноугольного пека осложнено проблемами экономического и логистического характера. Под давлением законодательства в области окружающей среды и правозащитных организаций производство каменноугольной смолы, основного сырья для производства каменноугольного пека, неуклонно сокращается уже на протяжении долгого времени.

В первую очередь это становится причиной дефицита каменноугольного пека и как следствие происходит повышение отпускной цены пека, что не может не отразиться на цене первичного алюминия. Как видно из рисунка 1, распределение пека по странам крайне неравномерно. В России дефицит пека составляет порядка 300 тыс. тонн и производители алюминия вынуждены закупать пек зарубежом.

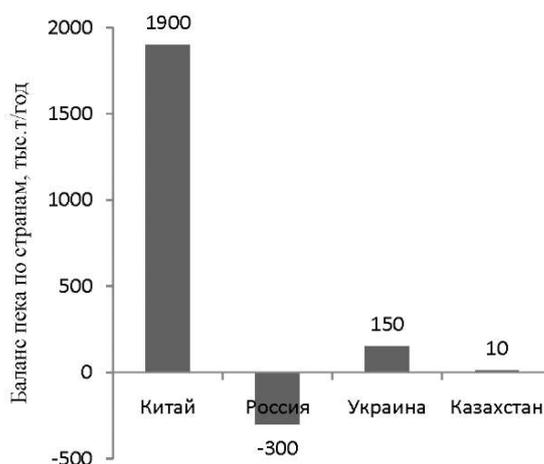


Рисунок 1 - Баланс пека по странам.[4]

Также это приводит к тому что, один производитель не в состоянии полностью обеспечить даже один алюминиевый завод средних размеров достаточным количеством необходимого связующего. Поэтому заводы вынуждены закупать каменноугольный пек у шести или семи поставщиков чтобы покрыть свои потребности в данном материале. Проблема состоит в том, что разные производители используют разные угли для производства пека следовательно это означает немного отличающиеся эксплуатационные характеристики. На практике это приводит к несоответствию физико-химических и эксплуатационных характеристик пеков от разных производителей и как следствие к трате времени и ресурсов на подбор нужных пропорций и смешивание самих пеков.

Нефтяной пек является продуктом высокотемпературной переработки углеводородов, и также как и каменноугольный, содержит в своем составе ПАУ, однако концентрации вредных веществ в воздухе нефтеперерабатывающих предприятиях не превышают предельно допустимые.

В пользу замены каменноугольного пека - связующего на пек нефтяной природы свидетельствуют данные по выделению из него смолистых веществ в процессе термообработки. В отходящих газах при разгонке пеков до температуры 180°C выделение смолистых веществ и БП составило соответственно: из нефтяного пека — 173,0 мг/м³ и 0,95 мкг/м³; из пеков каменноугольных: СТП - 1649,0 мг/м³ и 28,3 мкг/м³; ППТР- 5538,0 мг/м³ и 250 мкг/м³. [5]

Анодная масса, приготовленная на нефтяных пеках, при обжиге выделяет БП в десятки раз меньше, чем рядовая. Результатами работы [5] показано, что применение нефтяного связующего позволило снизить содержание БП в цехах электролиза более чем в 60 раз.

По данным количество смолистых веществ, выделяющихся при обжиге коксопексовых композиций из нефтяного крекингового пека, в 2,5-3

раза ниже в сравнении с каменноугольным пеком, а выход БП ниже в 30 раз.

Таким образом, использование нефтяного пека в качестве связующего материала в производстве электродной продукции позволит обеспечить реальное снижение загрязнения воздуха рабочей зоны и сокращения выбросов вредных веществ в окружающую среду.

Хотя нефтяные пеки заметно отличаются от каменноугольных пеков (с одинаковой величиной температуры размягчения) по групповому химическому составу, плотности, выходу летучих веществ, они не ухудшают качества углеродных материалов. Температурные интервалы формирования мезофазы при применении нефтяных пеков (410-470°C) заметно ниже наблюдаемых для каменноугольных пеков (450-500°C). Размеры сферолитов при карбонизации нефтяных пеков увеличиваются более интенсивно, что вызвано меньшим содержанием α_1 -франции. Применение нефтяных пеков в пеко-коксовых композициях заметно изменяет их свойства, придает большую пластичность, снижает вязкость.[6]

Нефтяные пеки являются важным связующим компонентом электродных и анодных масс, обеспечивающим текучесть, пластичность, однородность при смешении с коксом-наполнителем и прочность, электросопротивление, реакционную способность при последующих операциях обжига изделий. Поэтому при изучении возможности производства нефтяных пеков были опробованы различные технологические приемы переработки нефтяного сырья: вакуумная переработка, термополиконденсация, окисление.

По данной технологии были получены образцы нефтяного пека со характеристиками представленными в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение основных показателей нефтяного и каменноугольного пеков.

Наименование показателя продукции	Величина показателя	
	Нефтяной пек (группа компаний Катализ)	Каменноугольный пек (марка А)
Массовая доля воды в твердом пеке, % не более	отсутствует	4
Температура размягчения, С	95-106	70-80
α -фракция, %	18-25	19-21
Выход летучих веществ, %	60-66	53-63
Зольность, % не более	0,08	1,2-4
Содержание бенз(а)пиренов, %	отсутствует	1,2-4
Плотность	1,25-1,32	1,285-1,33

Полученные данные наглядно свидетельствуют о принципиальной возможности замены каменноугольного пека нефтяным пеком, полученного методом компаундирования. Применение данных материалов не требует модернизации и реконструкции технологических линий алюминиевых заводов работающих как по технологии предварительно обожженных анодов так и по технологии Содерберга (самообжигающиеся аноды).

Технология производства нефтяных пеков компаундированием имеет очевидные преимущества перед остальными технологиями производства нефтяных связующих материалов за счет своей простоты и эффективности. Кроме того, мощности современных нефтеперерабатывающих заводов России более чем достаточно для обеспечения всех потребностей алюминиевой промышленности России нефтяным связующим постоянного физико-химического состава и стабильными эксплуатационными характеристиками.

Библиографический список

1. Долматов Л.В. и др. // ХТТМ. 1988. - № 1. - с. 4-6.
2. Варфоломеев Д.Ф. и др. Перспективы производства и применения НСД при получении металлургического кокса из шихт с повышенным содержанием слабоспекающихся и неспекающихся углей. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. с. 40 (Тематический обзор).
3. Соколов А.Д., Константинов В.Г., Подгайко Г.А. и др./ О канцерогенной опасности работы в электродных цехах алюминиевых заводов// В кн. Вопросы гигиены труда в электродной промышленности-Омск- 1976-Т.62.-С.55-56.
4. Вершинина, Е.П.Гильдебрандт, Э.М. Селина, Е.А.Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электролизеров// Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии.2012 5 (7)
5. Супрунов В.В. Получение спекающих материалов из тяжелых остатков нефтей: Автореф. дис. канд. техн. наук. Свердловск, 1969г. - 28 с.
6. Хайрудинов И. Р. и др. Применение нефтяной спекающей добавки в производстве кокса: Кокс и химия. 1988. № 9. - с. 11-12.
7. Теляшев Г.Г. и др. ХТТМ - 1987. - №4. - с.8-10.
8. Хайрудинов И.Р., Махов А.Ф., Садыков Р.Х. Нефтепереработка и нефтехимия. – 1992. - №5. – с.12-13.
9. Хайрутдинов И.Р. Пути получения пека из нефтяного сырья. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1991. 48 с.
10. Угапьев А.А., Дошлов О.И. Перспективы применения нефтяного пека ПНД, как альтернативное связующее для производства анодной массы. Материалы IV Региональной научно-технической конференции молодых специалистов ОАО «АНХК», 2011.

С.А. Уханев¹, Д.В. Медведев², А.Ю. Сотников³,
Г.В. Боженков⁴, Е.В. Рудякова⁴

¹ студент гр. ХТОбп-15-1, ИВТ, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск

² аспирант кафедры химической технологии ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск, e-mail: dima93medvedev@mail.ru

³ магистрант, гр. ХТм-18-1, ИВТ, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск

⁴ к.х.н., доцент кафедры химической технологии ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск

На сегодняшний день важной проблемой для нашей страны является сбор и утилизация отработанных моторных масел. Отработанные масла являются одним из самых опасных загрязнителей, которые возникают практически во всех видах деятельности человека.

Основу моторного масла составляет базовое масло. В зависимости от происхождения базового масла различают три типа моторных масел: минеральные, синтетические и частично синтетические (полусинтетика).

Самыми сложными по составу и токсичными являются синтетические масла. Такие масла получают путем синтеза органических соединений из углеводородного сырья. Также в состав синтетических масел входят сложные эфиры многоатомных спиртов, сложные эфиры двухосновных карбоновых кислот, полисилоксановые жидкости, хлорфторуглероды, которые являются очень токсичными веществами [1].

Современные моторные масла - это легированные смазочные материалы. Они обязательно содержат несколько легирующих добавок - присадок, значительно улучшающих свойства основы масла или придающие ей совершенно новые, крайне необходимые свойства [2].

Экологически опасными компонентами как свежих товарных, так и отработанных смазочных материалов являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), изначально присутствующие в нефти, полигалогендифенилы, в основном полихлордифенилы (ПХД) антропогенного происхождения, серосодержащие и хлорсодержащие присадки, ряд биоцидов, органические соединения металлов (свинца, бария, сурьмы, цинка), нитриты [3].

Они распространяются в атмосфере, воде и почве, и участвуя в процессах обеспечения жизнедеятельности человека, появляются в продуктах питания. Кроме того, углеводороды нефтяных и синтетических масел, имея низкую степень биоразлагаемости (всего до 30 %) и накапливаясь в окружающей среде, могут вызвать мутации и усиленное размножения микроорганизмов, усваивающих нефтепродукты [4].

Утилизация отработанных масел – очень сложное, а порой и очень дорогостоящее мероприятие, в связи с чем актуальность поиска более легких, безопасных и экономически выгодных методов не вызывает сомнений.

Методы утилизации отработанных масел различны. Одним из методов является регенерация. Использованное масло восстанавливается путем очистки, служа основой для изготовления смазки. Данный цикл, именуемый регенерацией, можно повторять многократно, и в этом заключается его преимущество. В принципе, регенерация – идеальный вариант воспроизводства до первоначального состояния, при котором достигается максимальная экономия ресурсов.

Обычно современные технологические процессы восстановления качества отработанных нефтяных масел с целью их последующего использования по прямому назначению являются многоступенчатыми и в общем виде включают этапы, представленные на рисунке.



Рисунок 1 - Стадии процесса регенерации отработанных автомобильных масел

Отдельные этапы процесса регенерации отработанных масел могут исключаться, совмещаться или выполняются в иной последовательности в зависимости от конкретных физико-химических свойств регенерируемого масла и особенностей технологических операций, выбранных для восстановления качества этого масла [5].

Второй метод, метод обезвоживания. Это очистка старого масла с последующим его использованием исключительно как энергоносителя. Приготовленный в итоге материал сжигается, отапливая жилища или обеспечивая теплом промышленную деятельность.

Эта операция разовая и не носит характер бесконечного воспроизводства, поэтому не такая прогрессивная. Вместе с тем она позволяет практически из ничего генерировать и сжигать ценное горючее вещество с низкой себестоимостью.

Самым распространенным является метод термического крекинга. Обуславливается это тем, что результатом термического крекинга отработавшие различные нефтяные масла трансформируются в топливо, аналогичное дизельному, которое применяется в качестве топлива.

Немаловажным фактором является то, что данный метод [переработки отработавшего масла](#) является максимально безотходным, так как выход целевого продукта составляет не менее 85% от перерабатываемого сырья и только 25% составляют отходы в виде воды и кокса.

Таким образом, проблема утилизации отработанных масел является актуальной, более того, рентабельной и наукоемкой областью и требует безотлагательного решения.

Библиографический список

1. Поташников Ю. М. Утилизация отходов производства и потребления. Учебное пособие. – Тверь : Изд-во ТГТУ, 2004. 107 с.

2. Вайсберг Л. А. и др. Новые технологии переработки бытовых и промышленных отходов // Вторичные ресурсы. № 5–6. 2001. С. 45–51 с.

3. Евдокимов А.Ю., Лашхи В.Л., Джамалов А.А. Отработанные смазочные материалы и вопросы экологии // Химия и технология топлив и масел. 1992. № 11. С. 26-30.

4. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Загородный Н.Г. Экологические аспекты использования отработанных смазочных материалов // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 11. С. 3.

5. Кузнецова Л. П. Проблема утилизации отработанных моторных масел // Молодой ученый. — 2009. — №10. — С. 60-63. — URL <https://moluch.ru/archive/10/642/> (дата обращения: 23.11.2018).

УДК 665.777

ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕШЛАМОВ

Н.С. Филиппов¹, Д.В. Медведев², М.А. Бабанина³,
Г.В. Боженков⁴, Е.В. Рудякова⁴

¹ студент гр. ХТОбп-15-2, ИВТ, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск

² аспирант кафедры химической технологии ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск, e-mail: dima93medvedev@mail.ru

³ магистрант гр. ХТм-17, ИВТ, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск

⁴ к.х.н., доцент кафедры химической технологии ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск

В настоящее время особое внимание уделяется охране и защите окружающей среды. Нефтедобывающие, нефтеперерабатывающие и

нефтегазоперерабатывающие компании оказывают огромное техногенное влияние на объекты окружающей среды. Главной причиной такого влияния являются нефтесодержащие отходы – нефтешламы, которые представляют собой сложные физико-химические смеси, состоящие из тяжелых нефтепродуктов, механических примесей (глины, окислов металлов, песка) и воды [1].

При добыче, переработке и транспортировке нефти образуется порядка 10 млрд. тонн нефтяных отходов [2]. На сегодняшний день их переработка и утилизация является основной проблемой предприятий, для решения которой необходимы большие капиталовложения, эксплуатационные расходы и высокие процентные нормы оборотных средств [3].

В зависимости от источника нефтяные шламы классифицируются по качественному процентному содержанию входящих в неё веществ:

- твердые бытовые отходы (органические вещества – 60-70 %);
- нефтешламы из отстойников нефтеперерабатывающих предприятий (нефтепродукты – 20-30 %, вода – 20-30 %, механические примеси – 40-50 %);
- загрязненный нефтью грунт (нефтепродукты – 0,1-5 г/кг, влажность – 40-50 % об.);
- шлам, полученный в результате обогащения угля (зола 70-90 %, углерод 10-30 %);
- отработанные продукты нефтяного сырья (смазки, масла и т.д) (нефтепродукты – 90 %, минеральные включения – 2 %, влага – 8 %) [4].

Хранение нефтешламов осуществляется в земляных амбарах, наличие которых оказывает отрицательное влияние как на состав отходов, так и на окружающую среду в целом [5].

При продолжительном хранении нефтяных шламов в результате физико-химических процессов образуются трудноразделимые слои:

- верхний слой представляет собой эмульсию из нефтепродуктов, находящуюся в стабильном состоянии за счет механических примесей;
- донный осадок, который представляет собой аналог верхнего слоя, но с куда большей долей механических примесей [6].

В настоящее время существует множество малоэффективных (сжигание, отстаивание, фильтрование через пресс) и более эффективных методов переработки и утилизации нефтешламов [7]:

- термический метод;
- химический метод;
- физический метод;
- физико-химический (комбинированный) метод;
- биологический метод.

К термическому методу относится сжигание нефтешламов в открытых топках, достоинством которых является сравнительно небольшие затраты, недостатком же - загрязнение воздушного пространства и неполное сгорание нефтепродуктов. К данному методу также можно отнести сжигание в печах с различными конструктивными и типовыми особенностями. Достоинством такого сжигания является высокая эффективность обезвреживания и отношение объема образующейся золы к продукту 1:10. Из недостатков такого способа следует отметить большие затраты по нейтрализации и очистке летучих продуктов сгорания топлива.

Химический метод основан на использовании гидрофобных реагентов. В качестве таких реагентов используются низкокипящие парафины, газовый конденсат, реагенты на основе негашеной извести и др. Достоинствами данного метода являются высокая эффективность переработки и возможность применения продуктов переработки при дорожном строительстве. К недостаткам химического метода относятся необходимость использования специализированного оборудования и большое количество высококачественных реагентов.

Физический метод включает в себя гравитационное отстаивание, основным недостатком которого является низкая эффективность разделения, а достоинство - низкие затраты на эксплуатацию. К данному методу также принадлежит разделение в центробежном поле, достоинством которого является возможность интенсификации процесса, а недостатками являются специализированное оборудование и образование осадков и сточных вод.

Физико-химический или комбинированный метод базируется на использовании поверхностно-активных веществ (ПАВ) и деэмульгаторов, являющиеся флокулянтами - реактивами, способствующие уменьшению поверхностного натяжения, а соответственно лучшему разделению нефти и нефтепродуктов от частиц грунта. Основными недостатками данного метода являются необходимость в специализированном дозирующем оборудовании, устройств для перемешивания, высокая стоимость реагентов и образование твердых не утилизируемых отходов [8, 9].

Биологический метод осуществляется путем биоразложения нефтешламов при использовании штаммов бактерий или биогенных добавок и подачи воздуха. Достоинством такого метода является простота конструкции, малая вредность. Из недостатков - небольшая производительность процесса, а также требование к диапазону температур выше нуля [10].

В связи с тем, что все выше перечисленные методы малоэффективны и обладают серьезными недостатками, разработка эффективных технологий утилизации и переработки нефтешламов промышленных предприятий актуальна и требует безотлагательного решения.

Библиографический список

1. А.Ф. Ахметов, А.Р. Гайсина [и др.] / Методы утилизации нефтешламов различного происхождения. // Нефтегазовое дело. Прикладные и академические исследования. 2011. № 3 – С. 98-99
2. А.Б. Магид, А.В. Купцов [и др.]. / Мир нефтепродуктов. 2003. № 4 – С.24-26
3. А.А. Габдуллин, Н. Л. Солодова, [и др.]. / Процесс переработки тяжелого нефтяного сырья НОУР. // Вестник Казанского технологического университета. Химическая технология. Химическая промышленность. 2015. С. 239-240
4. И.Ш. Хуснутдинов, А.Г. Сафиулина [и др.]. / Методы утилизации нефтяных шламов. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. № 10 – С. 5-7
5. В. В. Пряничникова, И. Х. Бикбулатов [и др.]. / Рекультивация нефтешламовых амбаров с использованием геомембранной пленки и нефтезагрязненных почв. // Башкирский химический журнал. 2013. №1 – С. 22-23
6. А. В. Карпов, О. А. Макаров [и др.]. / Превентивная технология загрязнения земель, основанная на переработке нефтешламов с получением инертного грунта // Вестник ВолгГАСУ. 2012. №28 – С. 327-328
7. Л. Д. Пляцук, И. Ю. Матюшенко / Утилизация отходов нефтедобычи // ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА. 2013. №1 – С. 33-34
8. М.Ю. Маркарова, С.М. надежкин [и др.]. / Накопление, хранение, переработка нефтешламов в природных условиях Ненецкого автономного округа и республики Коми. // НЕФТЬ. ГАЗ. ХИМИЯ: ООС: экологический вестник России / М., 2016. №9 – С. 23-24
9. С.А. Аникина. / Утилизация и переработка резервуарных и амбарных нефтешламов. // Охрана окружающей среды и экологические риски. Сборник научных трудов. ФГБОУ ВПО. 2013. С. 103-104
10. А.О. Шрубок, Е. И. Грушова [и др.]. / Перспективы использования нефтешламов в составе топливных композиций. // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2010. №18 – С. 57-58.

УДК 547.245/246+547.79 +542.91

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Нгуен Тхи Тху Суан¹, В.В. Новокшенов², Н.С. Шаглаева³, Т.А. Подгорбунская⁴

¹магистрант гр. ХТМ-17-1, ИРНИТУ, e-mail: guyenthithuxuan92@gmail.com

² научный сотрудник Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, e-mail: vnov1971@gmail.com

³ профессор кафедры ХТ, ФГБОУ ВО ИРНИТУ, e-mail: ShaglaevaNS@yandex.ru

⁴ доцент кафедры ХТ, ФГБОУ ВО ИРНИТУ, e-mail: pta2004@mail.ru

Циклодекстрины – это циклические олигосахариды, включающие (обычно) от шести до восьми *D*-глюкопиранозидных единиц, соединенных 1,4-гликозидными связями. Три наиболее важных представителя семейства циклодекстринов — это α -циклодекстрин (α -CD), β -циклодекстрин (β -CD) и γ -циклодекстрин (γ -CD), содержащие соответственно шесть, семь и восемь глюкопиранозидных единиц.

β -Циклодекстрин (β -CD) состоит из 7 фрагментов *D*-глюкопиранозы, напоминающий по форме полый усеченный конус (рис.1).

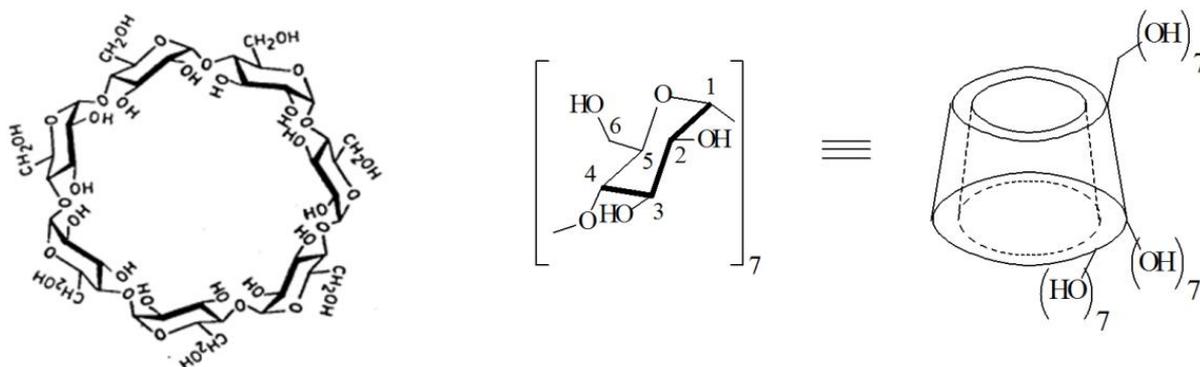


Рисунок 1 — Структура β -циклодекстрина

Внутри полости существуют водородные связи между атомами водорода и кислородом гликозидных мостиков. За счет такой структуры циклодекстрины обладают способностью к молекулярному «узнаванию», приводящему к избирательному «захвату» органических и неорганических молекул или ионов [1]. Необходимое условие образования и стабильности таких комплексов включения — соответствие геометрических характеристик полости циклодекстрина и молекулы «гостя».

Региоселективная функционализация циклодекстриновой матрицы позволяет целенаправленно изменить способность к образованию соединений включения и растворимость циклодекстринов, и, тем самым, расширяет области их практического применения. Однако синтез региоселективно замещенных производных циклодекстринов является сложной в экспериментальном отношении задачей из-за присутствия большого количества близких по реакционной способности пространственно сближенных гидроксильных групп в циклодекстрине, а также из-за наличия внутренней полости, обладающей склонностью к образованию соединений включения с реагентами [2].

Важным и перспективным направлением в области селективной модификации β -циклодекстринов является получение тозилных производных, так как моно [6^A-O-(4-толилсульфонил)]- β -циклодекстрин является прекурсором для получения монозамещенных в положение 6 производных β -циклодекстрина: нуклеофильное замещение тозильной группы такими нуклеофильными реагентами, как иодид, азид, тиоацетат, гидроксилламин, алкил- или полиалкиламид приводит к соответствующим монозамещенным производным [1].

Цель данной работы — получение моно[6^A-O-(4-толилсульфонил)]- β -циклодекстрина в водно-щелочной среде.

Взаимодействием β -циклодекстрина с 4,6 экв тозилхлорида в водном щелочном растворе при температуре не выше +2°C в течение 30 мин с по возможности более быстрым отфильтровыванием непрореагировавшего п-толуолсульфохлаорида был получен целевой продукт (2) с выходом 38% (рис. 2).

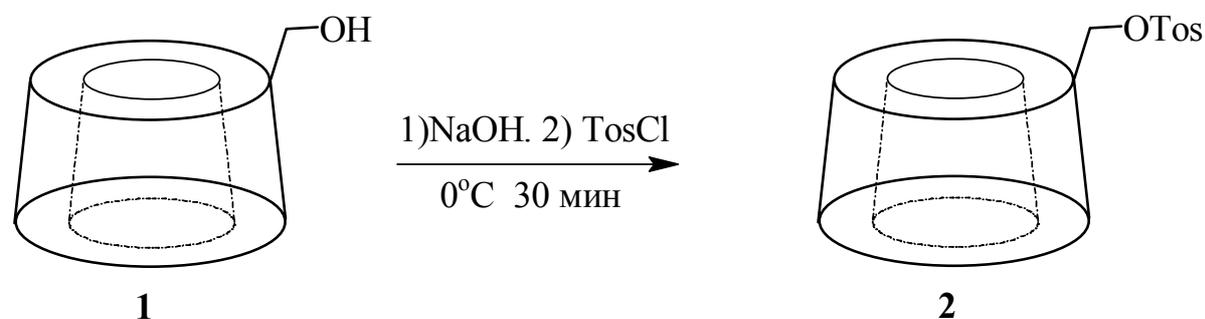


Рисунок 2 — Образование моно[6^A-O-(4-толилсульфонил)]- β -циклодекстрина (2) в водной щелочи

Использование непрореагировавшего тозилхлорида повторно для обработки вновь подщелоченного фильтрата после отделения целевого продукта (фактически второй цикл реакции) позволило повысить суммарный выход до 44%. Следует отметить высокое качество полученного моно[6^A-O-(4-толилсульфонил)]- β -циклодекстрина (2) с возможностью использования его для дальнейших нужд без перекристаллизации.

Библиографический список

¹. Modified Cyclodextrins for Chiral Separation: Modification of Cyclodextrin / Eds. W. Tang, S.C. Ng, D. Sun. Berlin: Springer-Verlag, 2013. P. 1-25. doi 10.1007/978-3-642-37648-1.

². Novokshonov V. V., Nguen Chyong Hoi, Shaglaeva N. S. // [Russian Journal of General Chemistry](#). 2017. V. 87. N 6. P. 1172-1174.

УДК 66.066

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕСУРСОВ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ГК-3

К.П.Шлапак¹, Н.С.Шаглаева², Т.А. Подгорбунская³

¹ магистрант гр. ХТм-17-1, ИРНИТУ, e-mail: shlapak.ksenya@mail.ru

² д.х.н., профессор кафедры химической технологии, ИРНИТУ, e-mail: shaglaevans@yandex.ru

³ к.х.н., доцент кафедры химической технологии, ИРНИТУ, e-mail: pta2004@mail.ru

Каталитический крекинг представляет большой интерес для химической технологии. Данный процесс является основным процессом, который повышает глубину переработки нефти. В связи с этим проходит глобальная модернизация установок каталитического крекинга в России.

Под вторичными энергетическими ресурсами понимаются: теплота продуктов сгорания, покидающих печи с относительно высокой температурой; теплота шлаков, удаляемых из плавильных печей с высокой температурой; теплота жидкости (воды и других жидких теплоносителей) или парожидкостной эмульсии, охлаждающих металлические детали в горячих элементах печей; теплота горячих материалов, выходящих из печей; тепло кладки остывающих печей периодического действия и пр. Теплота продуктов сгорания включается в состав вторичных энергоресурсов только после регенеративных устройств печи (регенераторов и рекуператоров), так как регенерация тепла является органической и неотъемлемой частью процесса. Ко вторичным энергетическим ресурсам относят и химическую энергию низкокалорийных колошниковых газов (ваграночные газы и газообразные отходы производства) [1].

В настоящее время на установке каталитического крекинга ГК-3 АО «АНХК» для дожига СО в СО₂ в регенератор загружается катализатор окисления КО-10 (промотор), далее дымовые газы очищаются от каталитической пыли в выносных циклонах и сбрасываются в атмосферу. Температура дымовых газов (продукты сгорания) высока и может достигать 700-800°С. В результате происходит тепловое загрязнение окружающей среды, а также неэффективное сжигание топлива.

Нами предлагается разработать схему, по которой дымовые газы (СО₂+СО+К₂) через группу циклонов будут выводиться в котел-утилизатор для генерации высокоэнергетического насыщенного водяного пара.

В руководстве [2] рассмотрены различные конструкции котлов-утилизации и их применение в технологии, подробно описана

последовательность расчета, а также их основные технические характеристики конструктивные размеры.

В работе [3] выполнено проектное исследование рекуперации теплоты высокотемпературных выбросов установки каталитического крекинга 43-107 Куйбышевского нефтеперерабатывающего завода. Была предложена следующая схема процесса (рисунок 1).

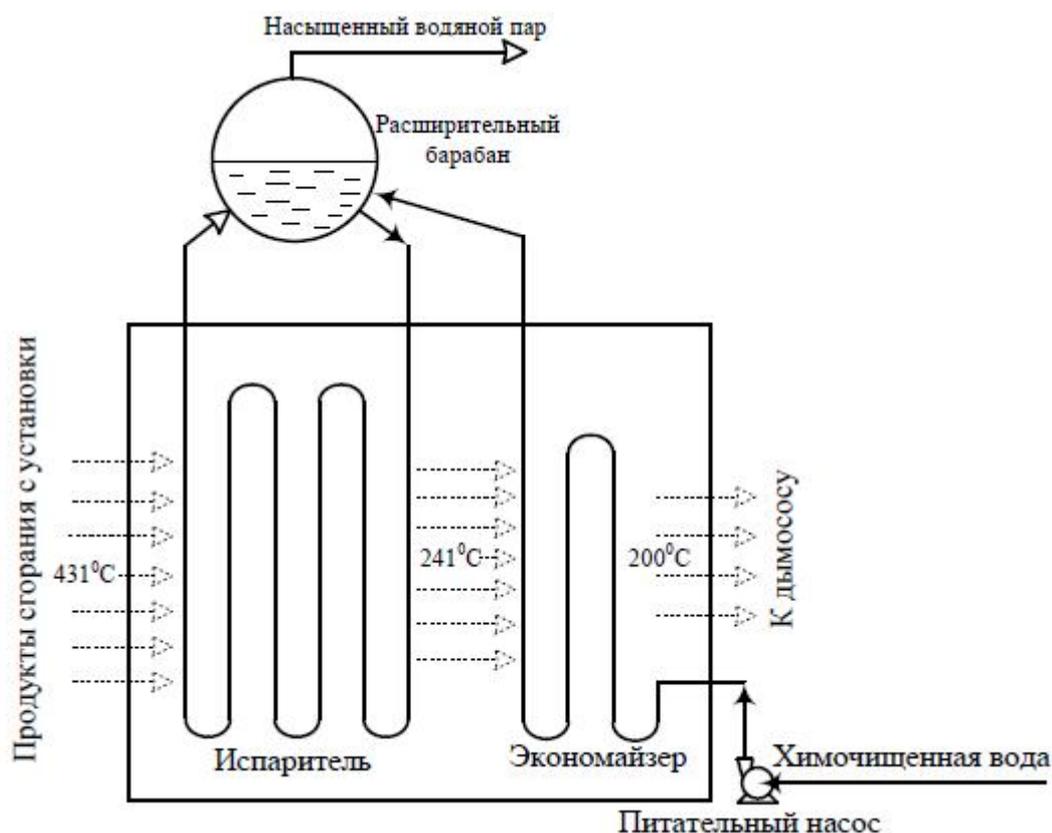


Рисунок 1 – Схема установки с рекуперацией теплоты отходящих дымовых газов

Объединённый газовый поток направляется в котёл-утилизатор для выработки насыщенного водяного пара. Котёл-утилизатор состоит из двух секций: водяного экономайзера для нагрева питательной воды от начальной температуры. После котла-утилизатора газ, с температурой существенно ниже, чем на выходе с установки каталитического крекинга, направляется в электрофильтр для удаления гетерогенных примесей. После электрофильтра очищенный газ с помощью дымососа направляется в дымовую трубу и рассеивается в атмосфере

В результате установка на линии отходящих дымовых газов котла-утилизатора позволила вырабатывать насыщенный водяной пар давлением 0,6 МПа (6 ат) в количестве 25645 кг/час, что эквивалентно тепловой мощности не менее 15 МВт.

Данная схема имеет свои минусы. Для выработки тепловой мощности, которую в дальнейшем можно будет использовать, необходимо

получить перегретый пар давлением не менее 15 ат. Такого эффекта можно достигнуть путём подачи потока пара после котла-утилизатора в паронагреватель.

Очевидно, данная тема актуальна. Опираясь на исследование [3] и справочный материал [2] будет произведён расчёт котла-утилизатора для установки ГК-3 АО «АНХК», на основании которого будет выбрана наиболее эффективная схема процесса.

Библиографический список

1. Лебедев П.Д., Щукин А.А. Теплоиспользующие установки промышленных предприятий (курсовое проектирование): Учебное пособие для энергетических ВУЗов. Москва: Энергия, 1970. 408 с.
2. Мунц В.А., Е.Ю Павлюк Поверочный расчет котлов расчет котлов-утилизаторов: Методическое руководство к курсовой работе по дисциплинам «Вторичные энергоресурсы», «Энергосбережение в энергетике и теплотехнологиях» / В.А. Мунц, Е.Ю. Павлюк. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. 2001. 30 с.
3. Алёнова С. М., Филиппов В. В.// Альманах современной науки и образования. Тамбов: Грамота. 2013. № 5 (72). с.12-13.

УДК 66-963

СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ КИСЛЫХ ПРИМЕСЕЙ В ОБЪЕКТЕ 300/301 АО «АНХК»

Д.О. Аrentов¹, Т.А. Подгорбунская²

¹ - студент гр. ХТм-17-1, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», e-mail: arentovd@mail.ru

² - доцент кафедры ХТ, ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», e-mail: pta2004@mail.ru

В настоящее время в объекте 300/301 производства нефтехимии (ПНХ) ц. 20/23-71 в процессе удаления нежелательных примесей в виде аммиака, сероводорода и диоксида углерода из углеводородных газов, поступающих из цехов и установок производства нефтехимии, НПЗ, производства масел, АЗКиОС, используются абсорбционные процессы моноэтаноламиновой (МЭА) и щелочной очисток. При этом присутствует ряд проблем, таких как:

- содержание МЭА в водном растворе не превышает, как правило, 8-20% (об.) Водные растворы МЭА часто вспениваются, за счет чего происходит унос активного компонента и потери, раствор при многократном цикле абсорбции и десорбции газов теряет физико-химические свойства (удельный вес, концентрация этаноламинов, вязкость

и др.) с утратой эксплуатационных свойств (эффективное поглощение сероводорода, углекислоты и др.)

- из-за наличия в поступающем на объект газе CO_2 , наблюдается недостаточная селективность к H_2S . При насыщении кислыми компонентами более концентрированных растворов увеличивается скорость коррозии оборудования.

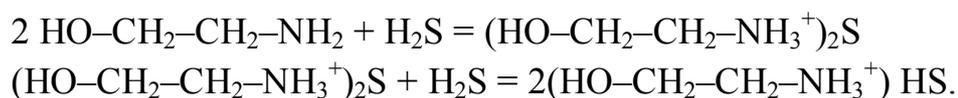
- наличие в газе COS , CS_2 , O_2 , RSH которые вступают в необратимую реакцию с МЭА, вызывая образование нерегенируемых химических соединений.

- наличие системы щелочной доочистки, повышенное смолообразование раствора МЭА, являющаяся причиной загрязнений, ведут к повышенной трате энергоресурсов и пространства.

Предложенный способ является актуальным улучшением качественной очистки газа от агрессивных компонентов путем модернизации задействованных хемосорбционных процессов на объекте производства нефтехимии АО «АНХК», который позволит повысить экономическую и технологическую эффективность производственной установки.

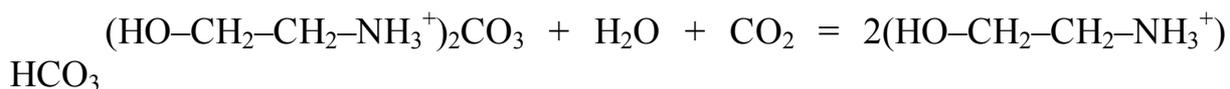
Бедные, отдувочные, водородсодержащие газы (далее везде – бедный газ), поступающие на очистку в объект 300/301, содержат примеси в виде аммиака, сероводорода и диоксида углерода. Для очистки бедного газа от этих компонентов применяют процессы алканоламиновой очистки (МЭА), основанные на хемосорбционном взаимодействии с образованием легко разлагаемых при нагревании солей. Атом азота в молекулах реагентов является донором электронной пары. К нему присоединяются сульфид- и карбонатионы. Процесс ведет к образованию химических соединений, которые имеют при нормальных условиях заметное давление насыщенных паров, так что состав равновесного раствора меняется в зависимости от парциального давления кислых газов. При повышении температуры давление паров этих соединений быстро растет, нагревом раствора можно десорбировать из него кислые газы [1].

Сероводород, обладающий достаточной кислотностью ($\text{pK}_a = 7,06$), с аминами реагирует мгновенно по реакции протонного переноса:



CO_2 реагирует с первичными и вторичными аминами с образованием карбаната по реакции:





Взаимодействие третичного амина МДЭА с CO_2 протекает после растворения CO_2 в воде с образованием иона бикарбоната. Суммарная реакция имеет вид:



Следовательно, скорость абсорбции углекислого газа с раствором МДЭА ниже по сравнению с МЭА. Для улучшения абсорбционных характеристик МДЭА используются «активаторы» абсорбции, к примеру, пиперазин ($\text{C}_4\text{H}_8(\text{NH})_2$) (ПП), добавление которого в раствор МДЭА, увеличит скорость абсорбции CO_2 . Пиперазин, обладающий свойствами вторичных алифатических аминов, может напрямую реагировать с CO_2 . Также он повышает растворимость углекислого газа в воде, что в свою очередь ускоряет реакцию и, повышает реакционную способность самого МДЭА [2].

Добавка ПП в количестве 2-3 % снижает скорость коррозии углеродистой стали Ст10 примерно на порядок [3].

Опытное применение добавки ПП в абсорбент было проведено на установке сероочистки 4У172 Астраханского ГПЗ. Рабочий раствор абсорбента был приготовлен путем введения добавки к существующему абсорбенту 10 т безводного ПП (0,7 % масс.). Наличие ПП в абсорбенте не повлияло на основные технологические показатели работы установки, качество очистки газа отвечало регламентным требованиям. Контроль коррозии на 4У172 с помощью зондов электросопротивления показал, что в начале испытаний (в январе) при концентрации ПП 0,7 % масс. скорость коррозии в кубовой части абсорбера составила 0,18 мм/год по сравнению с 0,29-0,42 мм/год без ПП, т.е. уменьшалась в 1,6-2,3 раза. В динамических условиях для получения заметного эффекта рекомендуемая концентрация ПП должна быть 2-3 % [4].

Как один из вариантов интенсификации установки, используемый водный раствор МЭА на объекте 300/301 производства нефтехимии, вполне рационально заменить другим.

В ходе исследований [5] была смоделирована установка алконоламиновой очистки по программе Petro-SIM, в которой реализована модель Kent-Eisenberg. Расчет которой проводился для газа, идентичного по содержанию кислых компонентов, поступающего на объект 300/301 АО «АНХК» (0,3 % мольн. CO_2 (3000 ppm) очищался до остаточной концентрации CO_2 в очищенном газе меньше 5 ppm, что соответствует стандартам СТО 05742746-01-81-2016, СТО 05742746-01-51-2016 АО «АНХК»). При этом сравнивались характеристики двух поглотителей: 15% раствор МЭА и 35% раствор МДЭА с добавкой 5% ПП. Расчет велся для

поступающего на очистку газа в количестве 875000 м³/ч, циркуляцией раствора абсорбента – 250 т/ч.

В табл. 1 представлена сравнительная характеристика двух абсорбентов – МЭА и МДЭА с ПП. В моделируемой системе в колонне-регенераторе происходит десорбция углекислого газа из раствора амина. Степень очистки соответствует нормативам.

Из данных, демонстрируемых на таблице 1, видно, что степень насыщения при одинаковой циркуляции раствора моноэтаноламина ~ 0,31 моль/моль, а для метилдиэтаноламина с пиперазином ~ 0,15 моль/моль. Но так как МДЭА имеет запас по насыщению, то скорость циркуляции раствора можно заметно снизить, соответственно, увеличится скорость и глубина абсорбции кислых компонентов (степень насыщения МЭА (10-20 % масс.) кислыми газами ограничена величиной 0,3-0,4 моль/моль, в то время как для МДЭА (30-40 % масс.) она составляет 0,5-0,6 моль/моль. Применение более высоких концентраций, а также создание композиции с пиперазином исходит из эксплуатационных характеристик и абсорбирующих способностей МДЭА, а также пониженного влияния раствора данного состава на коррозию аппаратов [3,6].

Таблица 1 – Сравнительная характеристика эффективности абсорбентов МЭА и МДЭА с ПЗ

Абсорбент	Циркуляция раствора, т/ч	Насыщение, моль/моль	Нагрузка ребойлера, ГДж/кВт	Мощность насосного оборудования, кВт	Потери от испарения, кг/год	Очистка, ppm
МЭА	249,8	0,3129	49,33	538,70	2312,2	1,04
МДЭА + ПП	250,0	0,1524	39,69	530,41	54,53	2,30

Так же существенной проблемой данного объекта является большой унос циркулируемого раствора МЭА. Это связано с тем, что в сравнении с другими аминами, наблюдается повышенное деструктивное термическое разложение абсорбента. Потери зависят от давления насыщенных паров.

Давление насыщенных паров МДЭА ниже, чем паров МЭА, поэтому и потери МДЭА будут меньше. (температура кипения чистых растворов, при Р = 0,1МПа: МЭА – 172 °С, МДЭА – 250 °С; Давление паров 25 % водного раствора при Т = 30 °С для МЭА/МДЭА соответственно 4,0/0,5).

Данные табл. 2 [5] показывают особую «чувствительность» раствора МЭА к изменению температуры потоков исходного газа и регенерированного амина всего на 10 °С приводит к росту потерь аминов более чем в 4 раза.

Таблица 2 – Потери аминов от испарения в зависимости от температур исходного газа и раствора амина

Условия		Потери амина, кг/год		
		МЭА	МДЭА	ПЗ
Температура газа, °С	30	2016	39	15
Температура амина, °С	40			
Температура газа, °С	50	9375	165	64
Температура амина, °С	60			

Активированный ПП водный раствор МДЭА имеет более высокую степень насыщения, что позволит снизить скорость циркуляционного потока амина, и экономить до 10 % электроэнергии за счет снижения мощности насосного оборудования. Меньшую, по сравнению с раствором МЭА, энергию десорбции, следовательно, сократится расход греющего пара на регенерацию раствора до 25% [4].

Замена используемого абсорбента, согласно вышеописанным данным, на объекте 300/301 цеха 20/23-71 производства нефтехимии АО «АНХК» позволит повысить технико-экономические характеристики объекта за счет увеличения энергосбережения, что приведет к уменьшению затрат на ремонт и простой оборудования, существенно позволит снизить затраты на закупку реагентов. При этом модернизация производственной схемы не потребуется.

Заданная степень очистки газа от CO_2 и H_2S будет отвечать всем нормам. Проведение дополнительных расчетных и стендовых исследований, позволит упростить схему, отключив узел щелочной очистки богатых и бедных газов.

Библиографический список:

1. Инструкция Производства нефтехимии АО «АНХК» по эксплуатации и безопасному обслуживанию схемы очистки бедного газа в объекте 300/301 цеха 20/23-71.
2. Astarita G. Savage D.W., Bisio A. Gas Nreating with Chemical Solvents.- New York: Wiley. 1985. 342 p.
3. Du, Y., Yuan, Y., Rochelle, G.T., 2016. Capacity and absorption rate of tertiary and hindered amines blended with piperazine for CO_2 capture. / Chem. Eng. Sci. 155. P. 397-404.
4. Шкляр Р.Л. Современные технологии переработки и использования газа. Неселективная абсорбция кислых газов водным раствором метилдиэтанолamina // Р.Л. Шкляр, А.В. Мамаев, С.А. Сиротин/ Научно-технический сборник вести газовой науки. 2015. № 1(21). С. 3-8.
5. К.М. Анучин, Д.А. Мирошниченко. Возможность применения метилдиэтанолamina, активированного пиперазином, в качестве

абсорбента для глубокой очистки газа от CO₂ на основании расчетов в программе Petro-SIM / К.М. Анучин, Д.А. Мирошниченко//Научно-технический сборник вести газовой науки. 2015. № 1(21). С. 9-16.

6. Bishnoi S. Thermodynamics of piperazine/methyldiethanolamine/water/carbon dioxide S. Bishnoi, G.T. Rochelle // Industrial and engineering chemistry research. 2002. V. 41. № 3. P. 604–612.

УДК 66

УМЕНЬШЕНИЕ РАСХОДА ТОПЛИВА НА УСТАНОВКАХ АТМОСФЕРНОЙ ТРУБЧАТКИ

А.Г. Серганов¹, Ю. А. Айзина²

¹ студент гр. ХТОБп-15-2, Институт высоких технологий, г. Иркутск, e-mail: serganov.andrey2011@yandex.ru

² к.х.н., доцент кафедры химической технологии, ИРНТУ, г. Иркутск, e-mail: aizina@estu.edu

В настоящее время в мире переработки нефти широко используется атмосферная трубчатка для атмосферной перегонки сырой нефти с содержанием серы до 1,95 %. Блок отбензинивания нефти обеспечивает получение легкого прямогонного бензина (фр. НК -85°С) и сухого газа с параметрами, позволяющими провести его очистку и использовать в качестве технологического топлива. В то же время низкая температура сырья колонны стабилизации позволяет использовать опыт нефтеперерабатывающих заводов по борьбе с коррозией оборудования и трубопроводов блока АВТ при переработке сернистых нефтей.

Отечественные установки переработки нефти (АТ и АВТ) характеризуются большим разнообразием используемых схем ректификации в зависимости от ассортимента выпускаемых фракций. Однако во всех случаях выдерживаются несколько основных принципов:

-Процесс первичной ректификации нефти проводится в сложных колоннах, характеризующихся наличием нескольких зон ввода питания и отбора целевых продуктов.

- В процессе ректификации для обеспечения теплоподвода в систему и снижения парциального давления нефтяных паров широко используется острое паровое орошение (в систему вводится перегретый водяной пар).

- Для промежуточной конденсации паровой фазы по высоте колонны используются выносные холодные циркуляционные орошения.

- В схемах ректификации используются выносные отпарные колонны (стриппинг – секции), что приводит к появлению в системе дополнительных рецикловых связей.

- Сырьевое обеспечение производств зачастую характеризуется наличием нескольких поставщиков нефти, а значит и колебаниями во времени фракционного состава исходного сырья.

- Требования к качеству выделяемых фракций, в первую очередь в части снижения эффекта наложения соседних фракций друг на друга, постоянно повышаются.

Указанные обстоятельства существенно усложняют как схему реализации процесса, так и его конструктивное оформление. Технология разделения (схема) и конструктивное оформление оказывают существенное влияние друг на друга и должны рассматриваться совместно. Поэтому расчетное исследование процесса и особенно процедура его оптимизации становится чрезвычайно сложной задачей, которую невозможно решать без использования УМП.

У любого производства или установки, АТ или АВТ есть свои изъяны. У классической установки АТ присутствуют следующие недостатки:

- так как самые легкие бензины отбираются в первой колонне, вторая колонна работает при более жестких условиях.

- установка имеет большое количество оборудования, следовательно, нужны более высокие капитальные и эксплуатационные затраты.

- на установке имеет место сравнительно большой расход топлива [1].

Каждый из недостатков устранить очень сложно даже высококвалифицированным специалистам, но можно рассмотреть несколько путей решения проблем.

Диапазон мощностей заводских установок АТ и АВТ широк — от 0,6 до 8 млн. т перерабатываемой нефти в год. Преимущества установок большой единичной мощности известны: при переходе к укрупненной установке взамен двух или нескольких установок меньшей пропускной способности эксплуатационные расходы и первоначальные затраты на 1 т перерабатываемой нефти уменьшаются, а производительность труда увеличивается. Накоплен опыт по увеличению мощности многих действующих установок АТ и АВТ за счет их реконструкции, в результате чего значительно улучшены их технико-экономические показатели. Так, при увеличении пропускной способности установки АТ-6 на 33% (масс.) путем ее реконструкции производительность труда повышается в 1,3 раза, а удельные капитальные вложения и эксплуатационные расходы снижаются соответственно на 25 и 6,5%.

Комбинирование АВТ или АТ с другими технологическими установками также улучшает технико-экономические показатели и снижает себестоимость нефтепродуктов. Уменьшение удельных капитальных затрат и эксплуатационных расходов достигается, в частности, сокращением площади застройки и протяженности

трубопроводов, числа промежуточных резервуаров и энергетических затрат, а также снижением общих затрат на приобретение и ремонт оборудования. Примером может служить отечественная комбинированная установка ЛК-бу, состоящая из следующих пяти секций: электрообессоливание нефти и ее атмосферная перегонка (двухступенчатая АТ); каталитический риформинг с предварительной гидроочисткой сырья (бензиновой фракции); гидроочистка керосиновой и дизельной фракций; газофракционирование.

Зачастую излишки газа на НПЗ уводятся на факел и просто сжигаются, вместо этого можно сделать отвод газа на установку, чтобы часть газа уходила на обогрев колонны, затраты энергии на поддержание температуры в которой, очень велики.

В России горят факелы углеводородов, а ведь это невозполнимый энергоноситель. Ежегодное сжигание на нефтеперерабатывающих заводах нескольких тысяч тонн газа на факелах, когда изыскивают пути экономии топлива, недопустимо. Кроме того, необходимо максимально снижать загрязненность воздуха.

Пример решения этих проблем представлен в Харбурге. На предприятии к факелу подключили газгольдер ёмкостью 50 м³ для компенсации газовых толчков. Из этого газгольдера компрессор отсасывал газ и подавал его в сеть под давлением 4 атм. Этим путём удалось полезно использовать часть газа и уменьшить пламя факела[2,3].

Бесспорно затраты на соответствующее оборудование и подобную модернизацию будут велики, но со временем оправданы. По крайней мере подобный способ экономии затрат на поддержание высокой температуры в колоннах установок АТ, может быть использован при модификации существующих установок или же при строительстве новых.

Библиографический список:

1. ProНПЗ нефтепереработка, принцип работы установки ЭЛОУ-АВТ-6 – [Электронный – ресурс]URL: <http://pronpz.ru/ustanovki/avt-6.html> .
2. Хавкин А.Я. Актуальные стратегические задачи нефтедобычи // 25 лет РАЕН: Сборник статей. Секция нефти и газа. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. – С. 11-21.
3. Якушев В.С. Анализ конкурентных преимуществ гидратных технологий в газовой промышленности. Сб. науч.-техн. обзоров / Якушев В.С., Квон В.Г., Долгаев С.И., Истомин В.А. // М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2010. 314 с.

УДК 621.3.049

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АВИАСТРОЕНИИ

М.С.Ковалев¹, М.В.Сулицкая²

¹ студент гр.ХТТбп 18-1, ИРНИТУ, e-mail: kovaliev1990@inbox.ru

² студент гр.ХТТбп 18-2, ИРНИТУ, e-mail: maya_sulickaya@mail.ru

Ракетная техника, космонавтика, авиастроение, ядерная энергетика, химическое машиностроение, автотранспорт, судостроение, электроника и многие другие отрасли промышленности получили развитие в основном благодаря использованию разнообразных углеродных материалов. Эти материалы обладают высокой прочностью, жаростойкостью, жаропрочностью, термостойкостью (хорошим сопротивлением распространению трещин), различными показателями плотности, тепло- и электропроводностью, специальными оптическими и магнитными характеристиками и др. Однако эпоха научно-технической революции предъявляет не только исключительно высокие, но и быстро растущие требования к материалам для новой техники, характеризуется невиданными ранее темпами создания все новых и новых прогрессивных материалов с самыми разнообразными свойствами.

Новые углеродные материалы с комплексом необходимых характеристик можно получить в большинстве случаев лишь на основе композиций (композиционные материалы - КМ), в которых собраны воедино лучшие качества различных его составляющих (наполнителя и связующего).[1]

В широком смысле "композиционный материал" включает в себя любой материал с гетерогенной структурой. Наука о композиционных материалах зародилась совсем недавно. Первым примером научного подхода к созданию искусственных КМ можно считать появление железобетона и стеклопластиков.

За счет выбора композитов, их количественного соотношения, размеров, формы ориентации и прочности соединения друг с другом физико-механические свойства КМ можно регулировать в самых широких пределах. К наиболее перспективным современным материалам, используем в качестве наполнителя в КМ относятся углеродные волокнистые материалы, которые в научной литературе уже на ранних этапах их разработки называли материалами будущего.[2]

Углеродные волокна занимают первое место по масштабам производства среди жаростойких волокон, так как по механическим показателям, и особенно по их удельным значениям (отношение прочности модуля Юнга к плотности) они превосходят все жаростойкие волокна.

Применение современных углеродосодержащих КМ в различных отраслях техники позволило резко снизить массу ракет, самолетов, автомобилей, судов, повысить их дальность действия, увеличить мощность двигателей, создать новые конструкции, работоспособность которых значительно возросла.

Материалы на основе углерода занимают особое место в различных отраслях народного хозяйства благодаря своим свойствам. Это единственные в природе вещества, способные повышать свою прочность с возрастанием температуры. Сочетание прочности стали с легкостью пластмасс, непревзойденная жаростойкость, биологическая совместимость с живой материей (искусственный клапан сердца, протезы суставов и костей) - все это позволяет создавать на основе углеродных материалов уникальные детали сложнейшей конфигурации, область применения которых простирается от медицины до космоса.

Углеродные материалы включают в себя широкий спектр как природных, так и искусственно созданных веществ. К природным относятся: графит и антрацит.

Искусственно созданные углеродные материалы - это прежде всего углеграфитовые материалы, технология которых была разработана в конце прошлого века. Основные операции этой технологии не претерпели существенных изменений до настоящего времени. Твердые углеродные наполнители как природные (графит, антрацит), так и искусственные (кокс, сажа) смешиваются со связующим (пек, искусственные смолы). Эта смесь прессуется, в результате чего получают так называемые «зеленые» заготовки, затем эти заготовки подвергаются термической обработке без доступа воздуха (обжиг). При это связующее превращается в кокс, связывая углеродный наполнитель в единый монолит. Обожженный материал затем может быть подвергнут дальнейшей высокотемпературной обработке без доступа воздуха (графитация), в процессе которой происходят сложные изменения внутренней структуры материала, такие как увеличение размеров графитоподобных кристаллитов, повышение степени их упорядоченности.

Классы искусственно созданных углеродных материалов постоянно расширяются, так как появление новых отраслей в науке и промышленности, более жесткие требования, предъявляемые конструкторами и технологами, приводят к разработке углеродных материалов с улучшенными свойствами.

Развитие авиации и освоение космоса способствовало созданию технологии углеродных волокон, состоящих практически из чистого углерода, обладающих относительно высокой прочностью, хемостойкостью, теплопроводностью и низкой плотностью.

Введение в полимерные материалы углеродных волокон позволило создать принципиально новый класс конструкционных материалов –

углепластиков. Они представляют собой композиционные материалы на основе полимерной матрицы, армированной непрерывными или дискретными углеродными волокнами.[3]

Углеродные конструктивные материалы (УКМ) отличаются от известных конструкционных материалов более высокой удельной прочностью и жесткостью. Однако полимерные матрицы обладают низкой термостойкостью, что ограничивает область применения УКМ. В последние годы наибольшее распространение в различных отраслях техники, особенно авиации и космической отрасли, получили углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), содержащие углерод как в виде армирующего наполнителя, так и в виде матричного материала.

В УУКМ высокая термостойкость сочетается с малой плотностью, высокой прочностью и модулем упругости, стойкостью к тепловому удару. Эти материалы длительно работоспособны при температурах до 500°C в окислительной среде и до 3000°C в инертной среде и вакууме.

УУКМ можно получить либо осаждением пироуглерода на углеродный волокнистый накопитель, либо поочередно многократной пропиткой углепластика полимерным связующим и высокотемпературной обработкой. К искусственно созданным углеродным материалам относятся такие традиционные материалы как технический углерод (сажа), углеродные сорбенты и синтетические алмазы. Все эти материалы отличаются и технологией изготовления, и областями применения. Среди огромного количества углеродных материалов объем производства углеграфитовых материалов наибольший, так как область применения их весьма широка: в металлургической, химической, в электротехнике, атомной энергетике, ракетной технике, в машино-, авиа-, приборостроении, их также используют как конструкционные и строительные материалы.

Углеводные волокна в авиастроении.

Введение в полимерные материалы углеродных волокон позволило создать принципиально новый класс конструкционных материалов (КМ)-углепластиков. Они представляют собой КМ на основе полимерной матрицы, армированной непрерывными или дискретными углеродными волокнами.[4]

МС-21 задумывался как инновационный самолет. Главная из инноваций: впервые в России и, более того, ранее чем у многих ведущих авиационных производителей самолет будет иметь композитное крыло. Принципиально важно, что речь идет не просто о широком применении композитов, а о их использовании в высоконагруженных конструкциях. Это в свою очередь оказывает существенное влияние на аэродинамическую компоновку и на аэродинамику самолета. Традиционно аэродинамики стараются увеличить удлинение крыла (отношение размаха

крыла к средней хорде крыла), поскольку это способствует уменьшению сопротивления. Однако это стремление упирается в увеличение массы конструкции, что заставляет искать оптимальный вариант, которым и являются углеволокниты.[5]

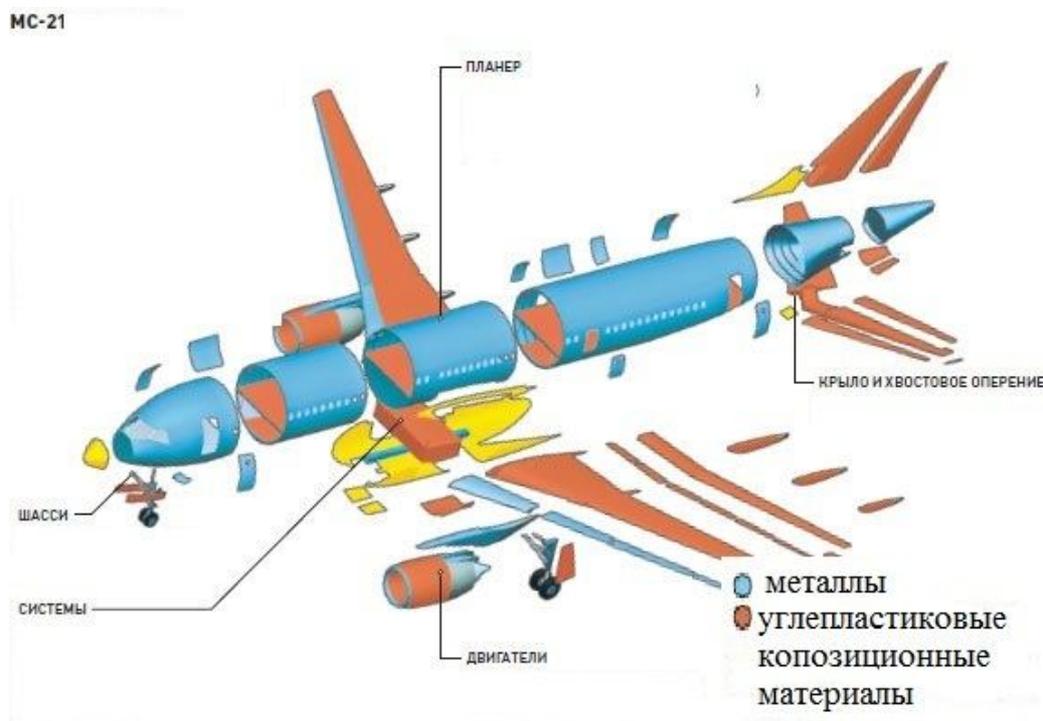


Рисунок 1 - МС-21 и используемые материалы.

Таким образом, впервые в России в гражданском авиалайнере в значительном количестве применены композиционные материалы.

Библиографический список

1. Технология углеродных и композиционных материалов: учебное пособие для вузов. О.И.Дошлов – Иркутск: изд-во ИрГТУ, 2014.-194с.
2. Ершов М. А., Емельянов В. Е., Климов Н. А., Клейменов А. В., Кондрашев Д. О., Головачев В. А., Панов А. В., Храпов Д. В., Короткова Н. В. – Новый российский стандарт – неэтиловый авиационный бензин Б-92/115 – Журнал: Мир нефтепродуктов, 2016 – 3 с. 4 – 7.
3. Технологии нанобработки. С.Н.Григорьев, А.А.Грибков, С.В. Алешин, 2004. -243с.
4. Углерод: неизвестное об известном. В.И.Саранчук, М.А.Ильяшов, В.В.Ошовский, Е.В.Саранчук. У 25 – Донецк:УК Центр, 2006.-400с.
5. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Харрис.П.

УДК 668.738

ПОДБОР КАЧЕСТВЕННОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ

И.Е. Кузора¹, И.О. Дошлов², Т.А. Подгорбунская³, М.В. Сулицкая⁴

¹начальник Испытательного центра-управления контроля качества, ПАО «АНХК», e-mail: KuzoraIE@anhk.rosneft.ru

²аспирант кафедры физики ФГБОУ ВО ИРНИТУ,
e-mail: doshlov125@mail.ru

³доцент кафедры химической технологии, ИРНИТУ,
e-mail: pta2004@mail.ru

⁴бакалавр 1 курса, ИРНИТУ, e-mail: maya_sulickaya@mail.ru

При большом содержании золы, особенно в случае преобладания в ней таких компонентов, как окислы железа, кремния, ванадия, натрия и другие, продукция, получаемая из нефтяного кокса, может загрязняться. При получении алюминия суммарное содержания примесей V, Ti, Cr, Mn, не должно превышать 0,015%. При использовании нефтяных коксов и пеков для производства анодных композиций не следует допускать чрезмерной концентрации этих элементов, если даже указанные нефтепродукты удовлетворяют по суммарному содержанию золы нормам ГОСТ. Таким образом, подбор нефтей с низкой зольностью для получения сырья коксования, а также тщательная подготовка к переработке имеют большое экономическое и экологическое значение.

В настоящее время назрела необходимость получения нефтяного кокса с еще более низким содержанием зольных примесей (особенно ванадия) для производства высокосортного алюминия, а также игольчатого кокса, используемого при производстве графитированных электродов.

Нами были изучены нефтяные коксы, полученные в лабораторных условиях. Для исследований брали нефтяные остатки-гудрон, деасфальтизат, а также тяжелую смолу пиролиза.

Образцы Ванкорской нефти предварительно обезвоживали при 90 С⁰ с применением 2%-ного раствора дисольвана 4411 по методике, описанной в работе [2]. Характеристика нефти до и после термохимической обработки приведена в таблице 1.

Таблица 1- Характеристика исследуемой Ванкорской нефти

Нефть	Плотность P_{4}^{20}	Содержание хлоридов в нефти, мг/л		Содержание воды в нефти, %	
		До обезвоживания	После обезвоживания	До обезвоживания	После обезвоживания
Ванкорская					
Образец 1	0,854	11100	1520	17,1	4,85
Образец 2	0,853	608	61,0	0,9	0,82

По методике [2] было определено содержание натрия, магния, кальция, железа кремния, никеля, ванадия в остатках с различной зольностью (см. таблицу 2).

Количество в остатках магния, кремния, никеля, ванадия практически не зависит от зольности нефти.

Таблица 2-Характеристика кокса, полученного из различного вида сырья

Сырье для получения кокса	Выход кокса % вес	Выход летучих продуктов % вес	Зольность % вес.	Содержание, вес%								
				S	V	N	C	M	M	F	Si	Na
Остаток Ванкорской нефти	25,9	5,31	0,29	2,26	0,011	0,051	0,28	0,055	0,008	0,11	0,13	0,51
Гудрон с установки АВТ-6 (Ангарского НПЗ)	18,6	4,75	0,31	2,97	0,0270	0,0210	0,0060	0,0020	0,0004	0,0360	0,0060	0,0220
Асфальт с установки деасфальтизации (Ангарского НПЗ)	24,4	4,85	0,48	3,07	0,053	0,036	0,014	0,002	0,0002	0,0280	0,111	0,04

Содержания кремния в коксах, полученных из остатков Ванкорской нефти и асфальта, полученного на Ангарском НПЗ, находится в пределах 0,025-0,13% и практически не зависит от исходной концентрации хлористых солей в нефти. Кремний попадает а кокс вместе с механическими примесями, а так же из почвенной пыли, из футеровки

прокалочных агрегатов; наличие кремния в коксе, используемом для получения анодной массы, считается крайне нежелательным.

Нефтяные коксы по содержанию ванадия можно разделить на 3 группы:

- практически не содержащие ванадия и малованадиевые (до 0,02%);
- со средним содержанием ванадия (0,02-0,1%);
- высокованадиевые (>0,1%).

По данной классификации коксы из остатков Ванкорской нефти являются малованадиевыми.

Коксы, практически не содержащие ванадия, обычно называемые безванадиевые, могут быть получены из дистиллятного сырья (газойлей каталитического крекинга, дистиллятного крекинг-остатка, вакуумного газойля от перегонки мазута и т.д.). Если сырье коксования является также и малосернистым, то получающийся кокс может служить сырьем для выработки высококачественных графитированных электродов обычного качества. Коксы со средним и высоким содержанием ванадия для этих целей не применяются.

Основными элементами, определяющими высокую зольность нефтяных остатков и полученных из них коксов, являются: натрий, железо, магний, содержание которых возрастает с увеличением концентрации хлоридов в нефти.

Содержание в остатках и коксах кремния, никеля, ванадия, марганца практически не зависит от концентрации солей нефти.

Глубокое обессоливание нефти является основной предпосылкой для получения малозольных коксов.

Для получения малозольного и малосернистого кокса необходим тщательный подбор исходного сырья коксования.

Таким образом, как видно из таблицы 2, элементами, определяющими высокую зольность остатков, являются натрий и кальций. Содержание в остатках натрия и кальция, а также железа с увеличением концентраций хлоридов в нефти возрастает.

Библиографический список

1. Дошлов О.И. Адгезия и адгезивы. Иркутск, ИрНИТУ, 2017. -214 с.

2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа, Гилем, 2002. -672 с.
3. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973. -295 с.
4. Сюняев З.И. Замедленное коксование нефтяных остатков. М.: Химия, 1968. -168 с.
5. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, ГУМА ГРУПП, 2001. -193 с.
6. Кондрашева Н.К. Химическая технология топлива и углеродных материалов. Термические процессы нефтепереработки. Уфа: 2012, 149 с.
7. Бикбулатова А.М. Этапы становления и развития отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования// Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Уфа: УГНТУ, 2002. -102 с.
8. Технологические расчеты установок переработки нефти./М.А. Танатаров, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинов // М.: Химия, 1978, 352.

Научное издание

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

**Сборник научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов
и молодых ученых
Института высоких технологий**

Материалы публикуются с файлов, предоставленных авторами