ХТ'16
V Международная конференция-школа
по химической технологии
2016
Волгоград

Конференция проводится
при поддержке гранта РФФИ
№ 16-03-20204

Волгоградский государственный
технический университет

V МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Сателлитная конференция XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии

Том II

16–20 мая 2016 г.
Волгоград

РФФИ

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО САДЫ ПРИДОНЬЯ

ЛУКОЙЛ НЕФТЯНАЯ КОМПАНИЯ

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ВОЛГОГРАДНЕФТЕМАШ

НИКОХИМ

КАУСТИК

В июле 2015 года на промплощадке АО «Каустик» был успешно введен в эксплуатацию производственный комплекс по выпуску синтетического гидроксида магния и оксида магния проектной мощностью 25 и 30 тыс. тонн в год.

Синтетический гидроксид магния применяется в качестве высокоэффективного нетоксичного неорганического антипирена, наполнителя и дымоподавляющей добавки при производстве практически всех типов пластиков и наполненных (со)полимерных композиций на основе ПВХ, ПА, ПС, ПП, ПЭ, ПЭТФ, ЭВА, СКЭП и т.д.; в фармацевтической отрасли при производстве слабительных, антацидных и других магнийсодержащих препаратов; в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки – Е-528; при выпуске добавок к смазочным маслам; в производстве магниевых соединений, катализаторов, промышленных чистящих средств, косметических средств и средств личной гигиены.

Высокочистый оксид магния используется в производстве резинотехнических изделий, трансформаторных сталей, химических соединений, присадок к смазочным маслам и мазутам, в пищевой и фармацевтической промышленности.

РУСРЕДМЕТ – современный производственно-исследовательский комплекс, позволяющий решать большинство задач в области химических технологий:

– разработка химико-технологических процессов в области переработки различных видов сырья, включая техногенные отходы, с выделением целевых компонентов, в том числе редких и редкоземельных элементов;

– подготовка исходных данных для проектирования производств;

– разработка конструкторской документации на нестандартное оборудование, используемое в химической промышленности;

– изготовление химико-технологического оборудования (экстракционного, сорбционного, емкостного, фильтровального, оборудования по газоочистке и др.);

– выполнение проектных работ;

– выполнение технико-экономических расчетов и др.

РУСРЕДМЕТ производит целый ряд надежного, технологического оборудования из различных типов сталей и полимерных материалов, предназначенного, в первую очередь для производств, в которых имеются процессы с использованием сильноагрессивных сред:

оборудование для экстракции: промышленные, лабораторные, пилотные каскады;

емкости;

реакторы (емкости с мешалками);

нутч-фильтры различной конструкции;

фильтровальные установки;

газоочистное оборудование (скрубберы);

сорбционные колонны.

Металлическое оборудование изготавливается из различных сортов нержавеющих сталей 12Х18Н10Т; ЭИ448; ЭИ 943; 10Х13Н17МДТ и других.

Оборудование из полимерных материалов изготавливается из напорных труб и плит из полипропилена европейских производителей (Австрия, Германия) с использованием только контактной тепловой сварки оплавлением, благодаря которой сварные узлы изделий приобретают надежные монолитные единицы.

Компания изготавливает как отдельные единицы различного оборудования, так и функциональные технологические узлы, комплектуемые вспомогательным оборудованием и приборами КИПиА (насосы, вентиляторы, датчики, запорная арматура и т.д.).

Контакты

198320, г. Санкт-Петербург, Красное Село, Кингисеппское шоссе, д.55.
Телефон: +7 (812) 741-72-95 +7 (812) 741-21-55. Факс: +7 (812) 741-21-55.
сайт: http://rusredmet.ru/ E-mail: secretar@rusredmet.ru

Министерство образования и науки РФ
Российская академия наук
Отделение химии и наук о материалах
Научный совет по химической технологии
Научный совет по металлургии и металловедению
Федеральное агентство научных организаций РФ
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
Волгоградский государственный технический университет
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

V МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА **ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XT'16**

Сборник тезисов докладов сателлитной конференции
XX Менделеевского съезда
по общей и прикладной химии

Волгоград, 16–20 мая 2016 г.

Том 2

ВОЛГОГРАД 2016

УДК 54+66

V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сб. тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16–20 мая 2016 г.: в 3 т. – Волгоград: ВолгГТУ, 2016. Т. 2. – 2016. – 356 с.

ISBN 978-5-9948-2099-5

ISBN 978-5-9948-2101-5 (Т. 2)

Том 2 включает тезисы докладов на конференции, устных и стендовых докладов и сообщений заочных участников на заседаниях секции 3 «Нефтехимия, катализ и химическая переработка альтернативного сырья», секции 4 «Химико-металлургические процессы и материалы металлургических производств» и секции 5 «Радиохимические процессы, технология радиоактивных веществ и материалов», а также авторский указатель.

ISBN 978-5-9948-2101-5 (Т. 3)
ISBN 978-5-9948-2099-5

© Волгоградский государственный технический университет, 2016

Сопредседатели организационного комитета

Академик А.И. Холькин – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Член-корр. РАН В.И. Лысак – ВолгГТУ

Члены организационного комитета:

Член-корр. РАН В.А. Авраменко
Член-корр. РАН В.И. Бухтияров
Член-корр. РАН К.В. Григорович
Профессор, д.х.н. В.К. Иванов (ИОНХ РАН)
Профессор, д.х.н. А.Е. Костанян (ИОНХ РАН)
Д.т.н. М.В. Костина (ИМЕТ РАН)
Член-корр. РАН В.П. Мешалкин
Член-корр. РАН А.И. Николаев
Профессор, д.х.н. А.В. Навроцкий (ВолгГТУ)
Профессор, д.х.н. Ю.В. Попов (ВолгГТУ)
Член-корреспондент РАН А.М. Чекмарев
Профессор, д.х.н. Е.В. Шишкин (ВолгГТУ)
Член-корр. РАН Е.В. Юртов
Профессор, д.х.н. Ю.Л. Зотов (ВолгГТУ) – ученый секретарь
Д.т.н. Л.В. Акатьева (ИОНХ РАН) – ученый секретарь

Программный комитет конференции

акад. С.М. Алдошин – сопредседатель
акад. Л.И. Леонтьев – сопредседатель
акад. И.А. Новаков – сопредседатель

акад. В.Н. Анциферов
акад. О.А. Банных
акад. А.А. Берлин
акад. Ю.Н. Бубнов
акад. В.М. Бузник
акад. Н.А. Ватолин
акад. Е.М. Дианов
акад. М.П. Егоров
акад. И.Л. Еременко
акад. Ю.А. Золотов
акад. В.М. Иевлев
акад. Е.Н. Каблов
акад. Н.Т. Кузнецов
акад. В.В. Лунин
акад. Н.З. Ляхов
акад. Ю.М. Михайлов
акад. И.И. Моисеев
акад. А.М. Музафаров
акад. Б.Ф. Мясоедов
акад. О.М. Нефедов
акад. В.М. Новоторцев
акад. В.Н. Пармон
акад. А.И. Русанов
акад. Г.В. Сакович
акад. В.И. Сергиенко
акад. О.Г. Синяшин
акад. Л.А. Смирнов
акад. К.А. Солнцев
акад. В.М. Счастливцев
акад. Б.А. Трофимов
акад. С.Н. Хаджиев
акад. А.Р. Хохлов
акад. Ю.В. Цветков
акад. А.Ю. Цивадзе
акад. В.Н. Чарушин
акад. М.Ф. Чурбанов
акад. В.Ф. Шабанов
акад. Г.П. Швейкин
акад. В.Я. Шевченко
акад. М.С. Юнусов
чл.-корр. Ю.М. Милехин
чл.-корр. Г.Л. Пашков
чл.-корр. П.А. Стороженко
чл.-корр. В.П. Федин

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 3

НЕФТЕХИМИЯ, КАТАЛИЗ И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА АЛЬТЕРНАТИВНОГО СЫРЬЯ..... 5

Секция 4

ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И МАТЕРИАЛЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ..... 103

Секция 5

РАДИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ТЕХНОЛОГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ..... 363

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ..... 473

Секция 3

Нефтехимия, катализ и химическая переработка альтернативного сырья

Руководитель – академик *С.Н. Хаджиев,*
ученый секретарь – к.х.н. *А.Ю. Канатьева*

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ ИДЕНТИФИКАЦИИ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СОСТАВЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Азбукина Н.В.

Специализированный учебный научный центр (факультет) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, г. Москва, ул. Кременчугская, д. 11, ridernadya@mail.ru

Ключевые слова: МЭЖК, ПКО, ОСО, 2Д-ГХ, воспроизводимость результатов.

Оценка метрологических характеристик метода – неотъемлемая часть любого практического анализа, в том числе и с использованием газовой хроматографии. Корректная оценка погрешностей измерений позволяет адекватно трактовать экспериментальные данные, избежать ложных положительных или ложных отрицательных результатов количественных определений. Однако в литературе метрологической оценке проводимых измерений зачастую уделяется недостаточно внимания, особенно таким характеристикам, как пределы детектирования, которые разные авторы определяют с использованием различных методов, что затрудняет сравнение полученных различными рабочими группами результатов.

Целью настоящей работы является сравнение величин предела детектирования, полученных различными методами, а также выяснение возможности использования того или иного метода расчета предела детектирования при определении кислородсодержащих соединений в составе различных смесей.

В качестве модельных объектов были выбраны: 1) смесь метилэтилкетона и додекана с концентрациями МЭК от 0,1% до 4% (v/v, 20 0С); 2) смесь метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) рапсового масла и товарного дизельного топлива с концентрациями МЭЖК от 1,25% до 20% (v/v, 20 0С). Во втором случае расчеты велись по пику метилолеата. Для каждой системы была построена калибровочная прямая, рассчитаны метрологические характеристики, в том числе и предел детектирования с использованием метода, рекомендуемого ИЮПАК [1], а также с учетом требований к воспроизодимости результатов в соответствии с [2].

Полученные результаты показали, что абсолютное значение предела детектирования без учета требований к воспроизводимости значительно меньше, чем с учетом, и составляет 0.4481%(v/v) и 3.453%, соответственно для МЭК и 0.053%(v/v) и 0.090%, соответственно для МЭЖК. Однако величина его относительного стандартного отклонения значительно превышает допустимые рамки, и составляет 8.49% для МЭК и 100% для МЭЖК, в отличие от метода с учетом требований к воспроизводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.Krupcik, P. Majek, R. Gorovenko, J. Blasko, R. Kubinec, P. SandraConsiderations on the determination of the limit of detection and the limit of quantification in one-demensional and comprehensive two-dimensional das chromatography: Journal of chromatography A 1396, 2015г. 117-130с.

2. *Дёрффель К.* Статистика в аналитической химии: учебное пособие, Москв из-во Мир, 1994г.

СИНТЕЗ 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ ИЗ ГЛИЦЕРИНА НА МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Богников Д.С.[1], Дмитриев Г.С.[2], Занавескин Л.Н.[2], Дедов А.Г.[1]

[1]РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1

[2] Институт нефтехимического синтеза им А.В.Топчиева РАН, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29; e-mail: bognikov@yandex.ru

Ключевые слова: глицерин, пропиленгликоль, катализатор.

1,2-Пропиленгликоль является ценным и востребованным продуктом, мировой объем производства которого превышает 1,4 млн. тонн в год. Основными направлениями использования 1,2-пропиленгликоля являются производства ненасыщенных полиэфирных смол, косметических средств, пищевых продуктов и фармацевтических препаратов, жидких моющих средств, антиобледенителей, антифриза и др.

В промышленности 1,2-пропиленгликоль получают из окиси пропилена – ценного и дефицитного товарного сырья. При этом вместе с основным образуются побочные продукты: дипропиленгликоль и трипропиленгликоль. Максимальный выход 1,2-пропиленгликоля не превышает 86%.

Получение 1,2-пропиленгликоля методом каталитического гидрогенолиза глицерина является альтернативой традиционному методу. Это связано с резким ростом производства биодизеля, отходом производства которого является глицерин. Избыточные мощности по производству глицерина сделали его доступным и дешевым сырьем, а технологии его переработки, в том числе в 1,2-пропиленгликоль, конкурентоспособными.

Наиболее активными и селективными катализаторами процесса являются системы, содержащие медь, нанесенную на оксид алюминия [1,2].

Целью нашего исследования является разработка оптимального катализатора гидрогенолиза глицерина до 1,2-пропиленгликоля. Для достижения поставленной цели на данном этапе решались задачи изучения состава катализатора Cu/Al2O3 и методик его приготовления на активность и селективность в процессе синтеза 1,2-пропиленгликоля.

Катализаторы – медь на оксиде алюминия – были синтезированы методами пропитки микросферического γ–Al2O3 и совместного осаждения из нитратов. В качестве осадителя гидроксидов металлов использовался NH4OH. Время кристаллизации (пропитки) 18 часов. Последующими этапами приготовления катализаторов были сушка при 120°С, прокалка при 450°С в течение 6 часов и восстановление в токе водорода при 300°С.

Испытание катализаторов в реакции каталитического гидрогенолиза глицерина проводили в стальном автоклаве объемом 300 мл, снабженном мешалкой, рубашкой и гильзой с термопарой, клапанами для подачи газов и сброса давления, электронным датчиком давления и температуры. Обогрев реактора осуществлялся подачей теплоносителя из термостата в рубашку реактора. Охлаждение осуществлялось путем замены горячего теплоносителя на холодный теплоноситель. Процесс проводили при температуре 200°С и избыточном давлении водорода 13,5 атм. Масса загружаемого глицерина (80%мас.) составляла 150 г., масса катализатора – 7,5 г. Размер частиц катализатора <0,16 мм. Время проведения процесса 12 часов.

На рисунке 1 представлена конверсия глицерина в зависимости от состава катализатора, т.е. от количества меди на оксиде алюминия. Как видно из представленных данных, активность катализаторов, полученных методом совместного осаждения, существенно выше. При этом максимальная активность наблюдается при концентрации меди 20% масс. По всей видимости, дальнейшее увеличение количества меди на носителе приводит к уменьшению дисперсности ее частиц, снижению эффективной поверхности, перекрытию пор и, как следствие, к снижению каталитической активности.

Необходимо отметить, что в реакции гидрогенолиза глицерина чистая медь, полученная методом осаждения из нитрата, проявляет относительно высокую активность, аналогичную наилучшему показателю для каталитической системы 20%Cu/Al2O3, полученной методом нанесения на микросферический γ–Al2O3.

Полученные данные свидетельствуют о том, что медь катализирует реакцию гидрогенолиза глицерина до 1,2-пропиленгликоля и в отсутствие носителя кислотного типа, такого как Al2O3. Однако наличие Al2O3 в составе каталитической системы все же имеет положительный эффект.

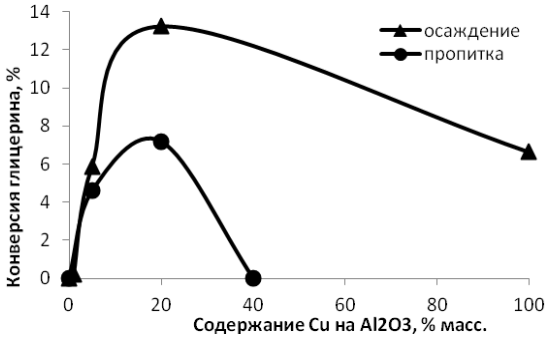


Рис. 1. Конверсия глицерина в зависимости от состава катализатора

На активность каталитической системы Cu/Al_2O_3, полученной методом совместного осаждения, существенное влияние оказывает также время кристаллизации гидроксидов металлов. Для катализатора 20%Cu/Al_2O_3 увеличение времени кристаллизации с 18 часов до 30 дней приводит к увеличению конверсии глицерина при прочих равных условиях с 13,2% до 22,8%. Во всех проведенных экспериментах селективность по 1,2-пропиленгликолю составила 92-94%.

Проведенные исследования объясняют расхождение экспериментальных данных по активности однотипных катализаторов, встречающиеся в литературе, а также являются основой для разработки оптимального катализатора гидрогенолиза глицерина до 1,2-пропиленгликоля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou. Effect of support on hydrogenolysis of glycerol over Cu catalysts. J. Chem. Soc. Pak. 2012, V.34, №4.

2. Bienholz. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: Correlation between the copper surface area and the catalyst's activity. Applied Catal.A: General. 2011, 391, pp. 153-157.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА В РЕАКТОРЕ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Василевский Г.Ю.[1], Пархоменко А.А.[2], Локтев А.С.[2], Занавескин Л.Н.[1], Дедов А.Г.[2]

[1] *Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29; e-mail: vasilevskiy_g@mail.ru*

[2] *РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Ленинский проспект, 65, корпус 1*

Ключевые слова: этилен; природный газ; окислительная конденсация метана (ОКМ); реактор кипящего слоя; микросферический катализатор.

Россия является мировым лидером по объему запасов природного газа, поэтому его переработка – актуальное и стратегическое направление развития отечественной газохимии. К таким направлениям относится создание новых производств этилена – самого крупнотоннажного продукта органической химии, который используется в производстве полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола, алкилбензолов, окиси этилена и др. Перспективный процесс переработки природного газа – окислительная конденсация метана (ОКМ) – метод, который позволяет в одну стадию получать этилен из метана.

Окислительную конденсацию метана проводят при температурах 700–900 °С [1]. Существование кинетического предела выхода C_2-углеводородов не позволяет получить этан и этилен с выходом более 25 %. Поэтому, на основании технико-экономического расчета, конверсия метана за проход, которую стремятся достичь, – это 30 %, а желаемая селективность по C_2-углеводородам – 70 %. Поскольку протекающие в ходе процесса реакции характеризуются большим тепловым эффектом, величина адиабатического разогрева составит более 1000 °С. Выделение большого количества тепла может привести к увеличению температуры в зоне реакции до 2000 °С.

Были предложены различные конструкции реакторов [2] со стационарным слоем для проведения ОКМ: трубчатый, полочный реактор (в том числе, диск-реактор). Применение этих реакторов невозможно, поскольку не решается проблема отвода тепла из зоны

реакции. Решением является использование реактора с кипящим слоем катализатора. Применение кипящего слоя позволяет добиться равномерного распределения тепла по слою катализатора и обеспечивает эффективный теплоотвод, главным образом, за счет разогрева исходного сырья.

Основная задача – разработать катализатор, способный стабильно кипеть, термически и механически устойчивый в условиях реакции ОКМ, позволяющий достигать необходимую конверсию метана и селективность по C_2-углеводородам.

Исследование реакции ОКМ проводили на лабораторной установке в кварцевом реакторе с кипящем слоем катализатора (D = 26 мм, H = 300 мм, h = 150 мм) при соотношении реагентов $CH_4 : O_2 = 4$, температуре – 800 °C, времени контакта – 7 с. Для проведения ОКМ были выбраны оксидно-композитные катализаторы на основе микросферического силикагеля АСКГ (d = 0,16–0,315 мм). Катализаторы синтезировали методом пропитки силикагеля растворами солей марганца, вольфрама, щелочных и редкоземельных металлов.

Таблица 1. Катализаторы ОКМ в реакторе с кипящим слоем.

Катализатор	Конверсия, %		Селективность, %				Выход, %	
	CH_4	O_2	C_2H_4	C_2	CO	CO_2	C_2H_4	C_2
1%Mn/SiO_2	20	100	14	22	47	31	2	4
10%Mn/SiO_2	25	100	27	37	26	37	7	9
1%Ce-1%Mn/SiO_2	9	100	14	20	61	19	1	2
2%Ce-1%Mn/SiO_2	9	100	18	24	56	20	1.5	2
4%Li-10%Mn/SiO_2	26	100	27	36	22	42	7	10
4%Na-10%Mn/SiO_2	20	100	33	49	12	39	7	10
2%Mn-5%Na_2WO_4/SiO_2	30	100	36	54	14	32	11	16
2%Mn-1%Na_2WO_4/SiO_2	23	100	56	75	6	19	12	16

Оксиды марганца, нанесенные на силикагель, позволяют достичь конверсии метана – 25 %, при селективности по C_2-углеводородам – 38 %. Дополнительное нанесение церия практически не изменяет селективности по C_2, но в два раза снижает конверсию метана. Модифицирование нанесенных марганцевых катализаторов ионами натрия, по сравнению с ионами лития, поз-

воляет увеличить селективность по C_2-продуктам до 49 % (в т.ч. по этилену — до 33 %). Самыми активными и селективными оказались $Mn\text{-}Na_2WO_4/SiO_2$ катализаторы, которые позволяют в реакторе с кипящим слоем достичь выхода по C_2-углеводородам — 16 %. Все катализаторы показывали хорошее кипение в ходе процесса ОКМ. Однако частицы катализатора $Mn\text{-}Na_2WO_4/SiO_2$ после 20 ч работы агломерировались и приводили к нарушению стабильного кипения.

Таким образом, в дальнейшей работе продолжится поиск активных катализаторов среди нанесенных на силикагель оксидов марганца, модифицированных оксидами других металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422, проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/K.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. 361 с.

2. *Kondratenko E.V., Baerns M.* Oxidative Coupling of Methane in Handbook of Heterogeneouse Catalysis. 2-nd Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008. V. 1. P. 3010–3023.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО ТИПА ЦЕОЛИТА СЕМЕЙСТВА ПЕНТАСИЛ НА ПРОЦЕСС ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-АЛКАНОВ

Величкина Л.М., Восмерикова Л.Н., Канашевич Д.А., Восмериков А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, д.4: e-mail: mps@ipc.tsc.ru

Ключевые слова: цеолит, пентасил, структура, кислотность, н-гексан, н-октан, изомеризация.

Исследовано влияние структурного типа и кислотности высококремнеземных цеолитов семейства пентасил на их активность и селективность в процессе изомеризации н-гексана и н-октана для получения ценного компонента товарных автомобильных бензинов – изомерных углеводородов.

Гидротермальным синтезом получены высококремнеземные цеолиты структурного типа ZSM-5, ZSM-8 и ZSM-11. С использованием методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлена их принадлежность к семейству пентасил и определена степень кристалличности. Методом термодесорбции аммиака изучены кислотные свойства образцов и установлено, что цеолиты отличаются друг от друга распределением и соотношением кислотных центров различной природы.

Активность цеолитов исследована в проточной установке с неподвижным слоем катализатора при варьировании температуры реакции от 280 до 360°С, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 2 $ч^{-1}$. Показано, что цеолиты типа ZSM-8 и ZSM-11 имеют близкую селективность в образовании алканов изостроения, превышающую селективность образования изоалканов на образце ZSM-5. Оптимальной температурой получения изоалканов при превращении н-октана и н-гексана на ZSM-5 является 320 и 340°С соответственно, а на ZSM-8 и ZSM-11 наибольшее количество изоалканов при конверсии н-октана образуется при 360°С. При использовании в качестве сырья н-гексана на высококремнеземных цеолитах образуется большее количество изоалканов, чем в случае превращения н-октана.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ ОСТАТКА ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРОДУКТА ГИДРОКОНВЕРСИИ ГУДРОНА

Висалиев М.Я.[1,2], Кадиев Х.М.[1,2], Шпирт М.Я.[1,2], Мокочунина Т.В. [2], Гюльмалиев А.М. [1], Хаджиев С.Н.[1,2]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)» (МФТИ)
141707, Московская область, Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9
e-mail: mokochunina.tv@cet-mipt.ru

Ключевые слова: гудрон, ценные металлы, гидроконверсия, сжигание, вакуумный остаток, равновесный состав.

Термодинамическая оценка состава продуктов сжигания остатка вакуумной дистилляции (далее – вакуумный остаток) осуществлена методом химической термодинамики, позволяющим рассчитать равновесные концентрации элементов и их соединений (в том числе ценных металлов) в зольном остатке. Расчеты проводили по программе [1], база которой включала более 2000 химических соединений. В качестве сырья для сжигания использовали остаток гидроконверсии гудрона с ОАО «Куйбышевский НПЗ» ($T_{кип.} \geq 520^0$C) в присутствии наноразмерного молибденсодержащего катализатора (MoS_2). Содержание катализатора в сырье (расчет по Mo) составило 0,05% масс.

Известно, что Mo в составе введенного катализатора и металлы, содержащиеся в исходном сырье (Cr, Y, Ce и другие), после проведения процесса гидроконверсии переходят в вакуумный остаток [2].

Экспериментально определили, что вакуумный остаток гидроконверсии гудрона ОАО «Куйбышевский НПЗ» имеет следующий элементный состав (% масс.): C – 87,9; H – 6,1; S – 4,7; N – 0,8; O – 0,5; Cr – 0,00039; Y – 0,000019; Mo – 0,000021; La – 0,000049; Ce – 0,000021; Pr – 0,000003; Nd – 0,000011; Pb – 0,000023; U – $3{,}8\cdot10^{-6}$; Sm – $3{,}2\cdot10^{-6}$; Ag – $3{,}2\cdot10^{-6}$; Gd – $2{,}8\cdot10^{-6}$.

Эти данные использовались в качестве исходных для проведения термодинамических расчетов равновесного состава продуктов сжигания вакуумного остатка при коэффициенте избытка воздуха 1,2.

Расчеты показали, что в процессе сжигания вакуумного остатка при каждой из рассмотренных температур в интервале 250 – 1500 °С в равновесных условиях возможно образование более 900 химических соединений в газовой и конденсированной фазах. Однако количественное содержание большинства этих соединений в продуктах сжигания весьма мало – концентрация соединения элемента после сжигания составляет менее 0,1% масс. от концентрации этого элемента в исходном сырье.

Полученные результаты показали, что продуктами сжигания вакуумного остатка могут быть, в том числе, газообразные формы соединений некоторых ценных металлов. Так, например, в процессе сжигания при температурах от 984 до 1500 °С молибден в значительной степени переходит в газообразную молибденовую кислоту (H_2MoO_4) (рисунок 1), которая после охлаждения образует растворимый в водных средах оксид молибдена (MoO_3). Серебро (Ag), например, при температурах ≥ 541 °С переходит в газовую фазу, главным образом, в виде AgO. Но большинство ценных металлов сосредоточено в конденсированных фазах продуктов сгорания, называемых золошлаковым остатком (ЗШО), в виде кислородных соединений, например, Cr_2O_3, Gd_2O_3, LaO_3, Nd_2O_3, UO_2, UO_3, PbO и др.

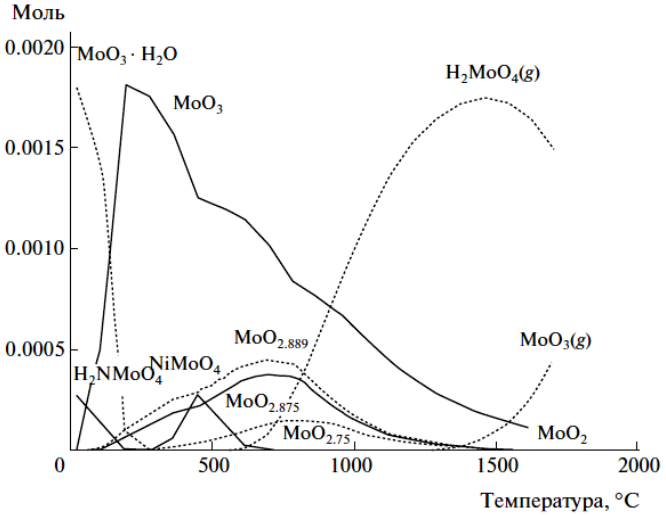


Рис. 1. Температурная зависимость количества соединений Mo в продуктах сжигания вакуумного остатка при давлении P = 0,1 МПа и коэффициенте избытка воздуха α = 1,2

Следует отметить, что использованный метод расчета описывает наиболее вероятный состав продуктов сжигания в равновесных условиях. Промышленные процессы обычно осуществляются в неравновесных условиях, которые приближаются к равновесным по мере увеличения температуры их проведения. Тем не менее, применение разработанных моделей сжигания вакуумного остатка гидроконверсии позволяет считать, что сжигание является более предпочтительным процессом концентрирования металлов с целью дальнейшего их извлечения, чем метод гидрометаллургической обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) – RFMEFI57514X0060.

ЛИТЕРАТУРА

1. Программа химической термодинамики: http://www/hsc – chemistry.net/

2. *Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я.* Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М.: Наука. – 2012. – 222 с.

К ВОПРОСУ О ПОВТОРНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ – КРАСНОГО ШЛАМА

Джафарова С.Т., Ахмедов М.М., Аббасова Н.И.

Институт Катализа и Неорганической химии
им. академика М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана
1143, Баку, пр-т. Гусейн Джавида, 113; e-mail: rsevil7@gmail.com

Ключевые слова: красный шлам, катализатор, метан, окись углерода.

Красный шлам является твердым отходом переработки бокситов по способу Байера, существующего более 120 лет и являющегося промышленным способом получения алюминия. В зависимости от типа боксита, используемого в качестве исходного сырья, при получении продукта на 1 тонну алюминия выбрасывается до 3 тонн красного шлама. До настоящего времени отсутствует эффективная технология его переработки, а так называемые «шламовые поля» у глиноземных заводов, не пригодные ни для строительства, ни для сельского хозяйства, оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду.

Красный шлам представляет собой оксиды различных металлов, а красный цвет обусловлен наличием до 60 мас.% оксидов железа. В настоящее время исследователи ведут активный поиск возможностей его применения в различных отраслях промышленности. Возможность применения красного шлама для извлечения из него металлов существовала всегда, однако, эффективность такого способа применения вызывает сомнения.

В настоящем тезисе доклада сообщается об изыскании способов приготовления катализаторов на его основе для процессов конверсии метана и оксида углерода. Метан в свою очередь является основным загрязнителем воздушного бассейна, и сжигается на факельных установках. Однако, каталитическое его сжигание имеет множество преимуществ и протекает при относительно низких температурах, напротив термического сжигания, протекающего при 1200-1300^{0}С.

В процессе конверсии метана и окиси углерода были протестированы как термоактивированные образцы красного шлама, так и его химически модифицированные формы. Химически модифици-

рованные формы позволяют проводить процесс конверсии окиси углерода до 98-99% при температурах до 400^0С.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность приготовления на его основе эффективных катализаторов для процессов конверсии метана и окиси углерода. Исследования в данном направлении продолжаются.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО МЕТОДУ ФИШЕРА-ТРОПША

Зубков И.Н., Яковенко Р.Е., Якуба Э.С., Салиев А.Н.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, Ростовская обл., ул. Просвещения,132,
e-mail: 71650021.qwe@mail.ru

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, бифункциональный катализатор, жидкие углеводороды.

Синтез Фишера-Тропша (ФТ) является основной стадией технологии получения синтетической нефти и топлив, отличающихся высокими экологическими и техническими характеристиками. Технология привлекает внимание в последние десятилетия вследствие истощения мировых запасов нефти [1].

Экономические показатели технологии GTL возможно существенно улучшить при использовании высокопроизводительного и селективного катализатора ФТ [2].

Перспективным направлением усовершенствования катализатора является применение бифункциональных каталитических систем, позволяющих осуществлять синтез ФТ и гидрооблагораживание получаемых продуктов в одном реакторе. В качестве компонентов бифункциональных катализаторов, необходимые для протекания гидрокрекинга и изомеризации продуктов ФТ обычно используют высококремнеземные цеолиты, например, ZSM-5, HY и др.

Целью данного исследования был синтез бифункционального катализатора на основе цеолита ZSM-5 и определение влияния добавки цеолита на каталитические свойства и состав получаемых продуктов в процессе ФТ.

Приготовление бифункционального катализатора осуществляли пропиткой сформированного носителя растворами нитрата кобальта и перрената аммония с последующей термообработке в интервале температур 80-400 °С. Для получения носителя порошок цеолита ZSM-5 (> 500 мкм) формовали со связующим (35 % бемита компании Sasol марки TH 80) в цилиндрические гранулы диаметром 2 мм и длиной 3 мм. Полученные гранулы прокаливали при 550 ºС в течении 4 ч.

Для сравнения свойств бифункционального катализатора использовали катализатор Co/γ-Al_2O_3, полученный методом пропитки раствором нитрата кобальта предварительно сформованного γ-Al_2O_3.

Каталитическая активность образцов исследовали в проточном реакторе при температуре синтеза 240 °С, ОСГ 1000 $ч^{-1}$ и давлении 2,0 МПа, с использованием синтез газа состава, % об.: CO-33; H_2-67. Полученные результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Каталитическая активность образцов

Образец	X_{CO}, %	Селективность, %				G_{C5+}кг/м^3·ч
		CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2	
1	46,5	27,1	9,6	60,5	2,7	64,7
2	57,5	24,8	16,8	51,7	6,6	72,3

1 – Катализатор Co/γ-Al_2O_3;
2 – Бифункциональный катализатор Co-ReO_2/Al_2O_3/ZSM-5 (65%);
X_{CO} – степень конверсии, %; G_{C5+} – производительность, кг/м^3·ч.

Таблица 2. Фракционный состав продуктов синтеза

Образец	Содержание, %		
	н.к.-180 °С	180-330 °С	Более 330 °С
1	27,1	51,8	21,1
2	58,8	30,9	10,3

На бифункциональном катализаторе достигается большая степень превращения CO, однако при этом несколько снижается селективность в отношении образования жидких углеводородов C_{5+}. Это, по-видимому, связано с протеканием крекинга углеводородов C_{5+}, о чем свидетельствует повышенная селективность по газообразным углеводородам C_2-C_4.

Также при использовании бифункционального катализатора значительно уменьшилось содержание твердых углеводородов (фракция >330 ºС) и увеличилсь содержание бензиновой фракции. Цеолитные системы на основе H-ZSM-5 способствуют гидрокрекингу и изомеризации ФТ, что способствует увеличению доли жидких углеводородов в составе продуктов.

Таким образом, бифункциональный катализатор эффективен в прямом синтезе жидких углеводородов из CO и H_2 и может найти применение в промышленных установках.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кривенцева Е.В., Грязнов К.О., Хатькова Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З.* Влияние типа цеолита как компонента композитного кобальтового катализатора на состав продуктов синтеза Фишера-Тропша// Вестник МИТХТ, 2013, т. 8, № 6, с. 9-16.

2. *Синева Л.В., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Ермолаев И.С., Митберг Э.Б., Соломоник И.Г.* Разработка высокопроизводительного промышленного катализатора синтеза Фишера-Тропша// Катализ в промышленности, № 6, 2012, с. 13-22.

3. *Лапидус А.Л., Крылова А.Ю.* О механизме образования жидких углеводородов из CO и H2 на кобальтовых катализаторах. с. 43-56.

РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКОНВЕРСИИ РАПСОВОГО МАСЛА В ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ

Исаева Е.А., Часова О.Д., Караваев А.А., Олязаев А.Э., Локтев А.С., Дедов А.Г.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,
119991, Москва, Ленинский пр-т., д. 65, e-mail: genchem@gubkin.ru

Ключевые слова: возобновляемое сырьё, гидроконверсия, цеолитные катализаторы, синтез.

Прямая каталитическая конверсия масел растительного происхождения (триглицеридов жирных кислот) в ценные углеводородные продукты, например, ароматические углеводороды – перспективный подход к получению продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья. Высококремнеземные цеолиты и мезопористые алюмосиликаты являются активными катализаторами конверсии триглицеридов жирных кислот, позволяющими получить жидкие углеводородные продукты различного строения.

Нами были синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами цеолиты структуры MFI (ZSM-5) с кремнеземным модулем 87 и 40. Синтез выполняли как традиционным гидротермальным (гт), так и ускоренным гидротермально-микроволновым (мв) методами. Часть полученных цеолитов модифицировали ионами цинка, хрома и галлия, а также подвергали щелочной обработке для формирования дополнительной мезопористой структуры. Промотирование цеолитов проводили методом полного влагопоглощения растворов нитратов цинка и хрома.

Каталитические свойства цеолитов в непромотированной и промотированной форме испытаны в реакции гидроконверсии рапсового масла (скорость подачи масла 3,0±0,5 г/г кат $ч^{-1}$, t = 600±10°C). По данным ИК-Фурье спектроскопии конверсия рапсового масла во всех опытах составила 100%.

Данные таблицы показывают, что цеолиты, полученные мв методом более селективны в образовании АрУ, а цеолит, полученный гт методом – в образовании олефинов С2-С4.

Таблица. Результаты гидроконверсии рапсового масла на синтезированных катализаторах

Катализатор (в скобках – кремнеземный модуль)	Выход углеродсодержащих продуктов, % мас.				
	АрУ	Жидк. алифатич.	ΣС-содержащих газов	C_2-C_4 алкены	Кокс, смолы
HZSM-5гт(87)	21	4	55	39	13
HZSM-5мв(87)	32	0	61	23	2
HZSM-5мв(40)	41	5	44	27	1
HZSM-5гт(87) +1% Zn, 1%Cr	42	1	52	29	1
HZSM-5мв(87) +1% Zn, 1%Cr	41	1	55	13	1
HZSM-5мв(87) +0,5% Zn, 1%Cr	48	1	48	21	0
HZSM-5мв(40) +2% Zn	45	0	47	16	1
HZSM-5мв(40) +1% Ga	39	2	54	27	2

Понижение кремнеземного модуля мв цеолитов также увеличивает выход АрУ. Промотирование мв цеолитов цинком или галлием, а также совместное промотирование цинком и хромом позволяет увеличить выход ароматических углеводородов и уменьшить выход газообразных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422, проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К и РФФИ (грант 16-03-00273).

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ТРЕТ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ VERSATIC 1019 – СОПУТСТВУЮЩЕГО ПРОДУКТА ПРОИЗВОДСТВА НЕОДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Катаев А.В., Радушев А.В., Гусев В.Ю., Ваулина В.Н.

Институт технической химии Уральского отделения РАН
Пермь, 614083, ул. Академика Королева, 3.
e-mail: alekseykatayev@gmail.com

Ключевые слова: утилизация, неокислоты,Versatic 1019.

Трет-карбоновые (или неокарбоновые) кислоты имеют общую формулу RR'R"CCOOH,в которой радикалы R, R' и R" равны C_xH_{2x+1}, причем $x \geq 1$. В промышленных масштабах выпускаются-компаниями Exxon (США) и Hexion (Нидерланды) под торговыми-марками «Neoacids» и «Versaticacids» соответственно[1]. При получении данных кислот по реакции Коха (взаимодействие олефинов с CO в присутствии кислотного катализатора), наряду с неодекановой кислотой (Versatic 10), образуются кислоты с суммой углеродных атомов в молекулахот 10 до 19, а также побочные продукты реакции.После отгонки неодекановой кислоты, эти соединения концентрируются в кубовом остатке, предлагаемый под маркойVersatic 1019 и являющийся, по своей сути, отходом производства.

Разветвленная структура неокислот, в сочетании с третичным углеродным атомом у функциональной группы, обеспечивают высокую химическую стабильность кислот и их производных, благодаря чему они нашлиширокое применение в различных областях промышленности: для получения полимеров, адгезивов, в качестве экстрагентов цветных металлов идр. Versatic 1019 из-за наличия примесей имеет ограниченное применение.

Целью настоящей работы являлосьисследование состава Versatic 1019, разработка методов его утилизации с отделением карбоновых кислот фракции от примесей, исследование физико-химических свойств полученных кислот и определение возможности их применения в качестве экстрагента цветных металлов или флотореагентаруд.

Характеристика Versatic 1019: кислотное число (к. ч.), мг КОН/г – 194; содержание кислот C_{10}-C_{18} – 20-40 %; C_{19} – 40-60 %; нейтральных веществ – менее 20 %. Продукт представляет собой

сложную смесь полифункциональных соединений. Наряду с карбоксилатами, характеризуемыми в исследуемом образце кислотным числом 194, имеются соединения с эфирным числом 33. Без определеннойпредподготовкиVersatic 1019 непригоден в качестве экстрагента цветных металлов и исходного сырья для синтеза. Смешивание с водой исходного продукта или его растворов в органических растворителях приводит к образованию трудно расслаивающихся эмульсий с образованием обильной 3-ей фазы.

Первым изизученных способов утилизации Versatic 1019 была вакуум-ректификация, в результате которой было получено 9 узких фракций кислот различной молекулярной массы. Исследование растворимости в воде и распределения между фазами полученных фракций показало, чтопотери с водной фазой (унос) фракций с числом углеродных атомов около 19 составляютболее 1400 мг/л в первой промывке (рис. 1, кривая 1).

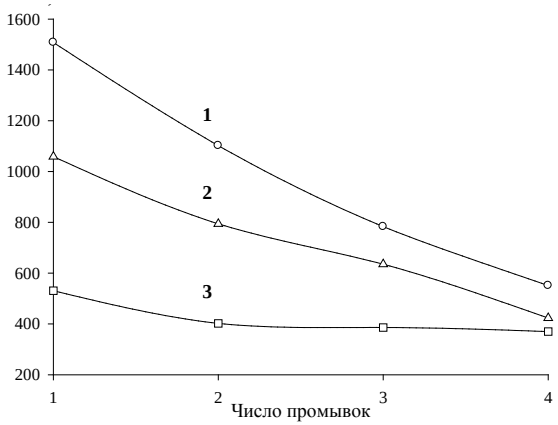


Рис. 1. Зависимость уноса с водойпродуктов предподготовкиVersatic 1019 от числа промывок органической фазы. 0,5 моль/л растворы Versatic в гексане, Vo:Vв = 1 : 5, перемешивание 5 мин, расслаивание 30 мин.
1 – Фракция 7 ректификации; *2* – способ (3) предподготовки; *3* – способ (2) предподготовки.

Аномально высокие значения растворимости и уноса с водой тяжелых фракций разгонкиVersatic 1019, в сравнении с ожидаемыми, подтверждают наличие в них примесей с дополнительными гидрофильными группами (гидроксильное число фракции 7 ректификации~ 2,3%).

Следующим вариантом утилизацииVersatic 1019 было полное омыление кислот и эфиров NaOH, выделение кислот 6 моль/л раствором HCl, растворение их в гексане и 4-6-кратная промывка водой (способ 2). В результате с выходом 70% был получен продукт с к.ч. примерно 170. В полученной смеси кислоты C_{15}-C_{19} составляют около 86%. За четыре промывки водой продукта, полученного по этому способу, унос с водной фазой снижался с 530 до 370 мг/л (рис. 1, кривая 3), потери кислот с водойв сумме составили 6% от исходного количества. Это значительно меньше, чем у кислот фракции 7, полученной вакуум-ректификацией Versatic 1019 (рис. 1 кривая 1). Кроме того, при промывках продукта водой отсутствовало образование эмульсий и третьей фазы, означающее удаление в процессе предподготовки образующих их примесей.

Способ (3) переработкиVersatic 1019 включал отгонку низкокипящих кислот, щелочное омыление остатка, с его последующей обработкойпо способу2. Кислотное число полученного образца составило 211. По показателям уноса с водой (рис. 2, кривая 2) образец оказался хуже полученного по способу (2); следовательно, 2-х кратной промывки водой по этому способу для удаления водорастворимых кислот (3) недостаточно.

Несмотря на различия в описанных способах переработкиVersatic 1019, наиболее существенной стадией очистки является промывка органической фазы водой. При этом удается отделить основные примеси, образующие при перемешивании с водой 3-ю фазу и отрицательно влияющие на свойства Versatic 1019 как потенциального флотореагента, экстрагента или сырья для дальнейшей функционализации[2].

Работа выполнена в рамках комплексной программы УрО РАН №15-6-3-23.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Keenan M.J., Krevalis M.A.* Carboxylic acids, trialkylacetic acids. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York. J. Wiley. 1991-1998. № 27. p. 192-206.

2. *Aleksandr V. Radushev, Tatiana D. Batueva, Aleksey V. Kataev.* Versatic Functional Tert-Carboxylic Acids as Metal Extractive Agents // Separation Science and Technology, 2015, Vol. 50, Nr. 4, pp. 512-519.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР MN-CE/BETA СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO_X АММИАКОМ И ОКИСЛЕНИЯ CO И УГЛЕВОДОРОДОВ

Криворученко Д.С., Бокарев Д.А., Телегина Н.С., Стахеев А.Ю.

Институт Органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991 РФ, Москва, Ленинский проспект, 47
e-mail: st@ioc.ac.ru

Ключевые слова: цеолит, марганец, церий, СКВ NO_x,CO/CH окисление.

Из-за ограничения, накладываемых на объём и массу блоков очистки выхлопных газов на автомобильном транспорте, современной тенденцией дизайна каталитических систем стало совмещение нескольких каталитических функций в одном блоке. Ранее нами был разработан эффективный катализатор Mn-Ce/Beta [1,2], который сочетает в себе высокую активность в процессах селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком и окисления NO.

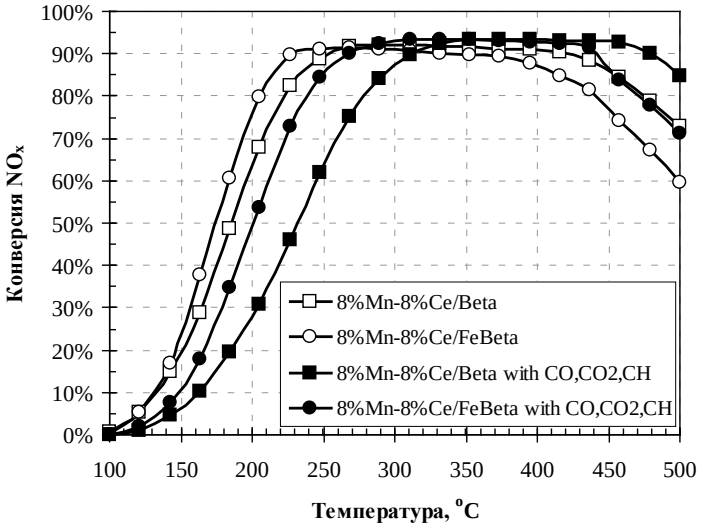


Рис. 1. Влияние CO и углеводородов на активность катализатора Mn-Ce/Beta в СКВ NO_x аммиаком.

Данное исследование направлено на решение двух основных задача: 1) изучить поведение катализатора при параллельном протекании СКВ NO_x аммиаком и окислении CO и углеводородов; 2) изучить влияние этих двух процессов друг на друга.

Влияние CO и углеводородов на активность Mn-Ce/Beta в СКВ NO_x аммиаком показано на рисунке 1. Введение CO и углеводородов приводит к некоторому снижению каталитической активности Mn-Ce/Beta. Данный эффект наблюдается из-за конкуренции за активные центры между промежуточными продуктами реакций СКВ и CO/CH окисления.

С другой стороны, окисление CO и углеводородов происходит по существу независимо от СКВ NO_x. Это результаты показывают, что несколько различных процессов (селективное восстановление NO_x, окисление CO и углеводородов) возможно совместить в одном катализаторе Mn-Ce/Beta.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-07802 А). Д.С. Криворученко благодарит компанию Haldor Topsøe A/S за предоставленную стипендию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Криворученко Д.С., Кучеров А.В., Телегина Н.С., Бокарев Д.А., Селвам П., Стахеев А.Ю.* Изв. АН. Серия Химическая, 63(2) (2014) 389.

2. *Криворученко Д.С., Телегина Н.С., Бокарев Д.А., Стахеев А.Ю.* Кинетика и катализ, 56(6) (2015) 729.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Крутей А.А., Долганова И.О., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, e-mail: incom@tpu.ru

Ключевые слова: Сульфирование, линейные алкилбензолы, линейная алкилбензолсульфокислота, ароматические соединения, моделирование, пленочный реактор сульфирования.

На сегодняшний день в мире ежегодно растет потребление синтетических моющих средств (СМС) на основе ПАВ. Линейные алкилбензосульфонаты (ЛАБС) является основным компонентом, используемым для производства СМС. Эти вещества представляют собой химические соединения алкилароматического ряда с насыщенной неразветвленной углеводородной цепью из 10–13 атомов углерода и одной или несколькими сульфогруппами. Сырьем для производства ЛАБС является алкилбензосульфокислота (АБСК). Крупнейшим производителем алкилбензосульфокислоты в России является ООО «КИНЕФ».

Целью данной работы стала выработка рекомендаций по оптимизации технологии получения алкилбензосульфокислоты высокого качества (содержание алкилбензолсульфокислоты не менее 96 % масс., содержание несульфируемых соединений не более 2% масс.), на основе прикладного использования разработанной математической модели процесса сульфирования ЛАБ [1].

После обработки технологических данных и анализа сырья было установлено, что в первую очередь на качество готового АБСК влияет: 1) количество ароматических соединений в сырье; 2) соотношение SO_3/ЛАБ в реакторе сульфирования; 3) температура охлаждающей воды на входе в реактор.

Следующим этапом работы стала разработка специального программного обеспечения для моделирования и оптимизации промышленного производства АБСК, в основе которого лежит математическая модель пленочного реактора сульфирования. Входными данными для расчета являются технологические параметры работы аппаратов, состав и физико-химический свойства сырья (температура, расход сырья, бромный индекс и т.д.). Программа

позволяет рассчитывать состав и выход конечного продукта. Погрешность расчетов по модели в сравнении с реальными значениями составила не более 5-8%.

В работе было исследовано влияние концентрации ароматических соединений в сырье на показатели процесса сульфирования. В результате получены следующие значения показателей качества АБСК (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость показателей качества АБСК от концентрации ароматических соединений в сырье при постоянных технологических параметрах (расчет по модели)

Параметр	Сырье 1	Сырье 2	Исходное значение	Сырье 6	Сырье 7	Сырье 8
Аромат., кг/ч	860	830	767	550	520	460
Несульф. % масс.	1,84	1,84	2,00	1,92	1,93	1,95
Дол.АБСК, %масс.	95,45	95,61	96,60	96,88	97,04	97,17

Как видно, увеличение ароматических соединений приводит к уменьшению доли алкилбензосульфокислоты в конечном продукте, что в свою очередь вызывает ухудшение качества продукта.

Было показано влияние температуры сырья и охлаждающей воды, поступающих в реактор сульфирования, на качество готового продукта (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость показателей качества АБСК от температуры

Параметр	Режим 1	Режим 2	Исходное значение	Режим 3	Режим 4	Режим 5
$t_{охл.}$, °С	34	33	32,10	31	30	29
$t_{вх.}$, °С	33,5	32,5	31,50	30,5	29,5	28,5
Несульф. % масс.	1,94	1,91	1,89	1,86	1,84	1,82
Дол.АБСК, %масс.	95,78	95,82	95,84	95,88	95,91	95,93

Установлено, что уменьшение температуры благоприятно сказывается на качестве АБСК, так как уменьшается доля несульфируемого остатка.

Кроме того, было рассчитано изменение соотношения SO_3/ЛАБ в реакторе сульфирования при одном технологическом режиме. В качестве образца использовали сырье со средним содержанием ароматических соединений (табл. 3).

Таблица 3. Зависимость показателей качества АБСК от соотношения SO_3/ЛАБ в реакторе сульфирования

Параметр	Режим 1	Режим 2	Исходное значение	Режим 5	Режим 6	Режим 7
SO_3, кг/ч	887,3	885,87	881,84	879,94	878,75	878,31
Лаб, кг/ч	2823	2820	2807,8	2805,2	2804	2804,6
Аром., кг/ч	677					
Несульф. %масс.	1,82	1,81	1,81	1,81	1,81	1,82
Дол.АБСК, %масс.	96,74	96,76	96,77	96,8	96,82	96,83

Из таблицы видно, что оптимальным соотношением SO_3/ЛАБ в реакторе сульфирования должно быть не выше уровня 1:3,183 по массе.

Таким образом, специально разработанная программа для расчета показателей процесса сульфирования адекватно описывает работу промышленного производства и позволяет выработать оптимальный технологический режим работы процесса сульфирования, что в масштабе большого предприятия имеет большое значение с точки зрения интенсификации производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Баннов П.Г.* Процессы переработки нефти. / П.Г. Баннов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 625 с.

КИСЛОТНОЕ ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЕ – СПОСОБ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРОВАННОГО МОРДЕНИТА БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Куватова Р.З., Хазипова А.Н., Павлова И.Н., Кутепов Б.И.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа
e-mail: kuvatova2010@mail.ru

Ключевые слова: морденит, катализатор, деалюминирование, кислотная обработка.

Все описанные в литературе способы приготовления морденитсодержащих катализаторов для процессов гидроизомеризации н-парафинов, бензола, алкилирования и диспропорционирования ароматических углеводородов, получения метилацетата и изомеризации ксилолов предусматривают синтез морденита с различным модулем в виде кристаллов размером 1-5мкм в требуемых катион-декатионированных формах и последующую формовку в гранулы диаметром 1,6-2,0мм и длинной 3-6мм в смеси со связующим материалом [1-7]. В качестве второго компонента обычно используют гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который при термообработке переходит в γ-Al_2O_3. Содержание связующего материала в катализаторе составляет от 20 до 30%мас. Нами разработан новый способ синтеза цеолита типа MOR без связующих веществ (MOR-БС), гранулы которого представляют единые сростки кристаллов [8]. Для такого материала характерны следующие преимущества по сравнению с цеолитсодержащими катализаторами со связующим материалом: концентрация адсорбционных и каталитически активных центров выше на 20-25%; механическая прочность больше в 1,3-1,5 раза.

Одним из способов модифицирования структуры, кислотных и каталитических свойств высокодисперсного морденита является его деалюминирование в результате обработки растворами органических и неорганических кислот [9]. Для цеолита MOR-БС такие сведения отсутствуют, поэтому целью данной работы являлось изучение возможности модифицирования физико-химических свойств катион-декатионированных форм цеолита MOR-БС за счет обработки водными растворами лимонной кислоты различной нормальности.

Было изучено влияние условий указанной выше обработки на степень декатионирования и деалюминирования образцов цеолита MOR-БС с модулем 8,5 и степенью обмена катионов Na^+ на катионы H^+, равной 0,66, до и после термопаровой стабилизации (ТПО) на характеристики кристаллической и пористой структуры, а также кислотные свойства получаемых деалюминированных образцов.

Составы жидкой и твердой фаз определяли методами рентгенофлуоресцентного анализа и пламенной фотометрии, комплексонометрического титрования. Фазовый состав, параметры элементарной ячейки и модуль кристаллической решетки образцов определяли с помощью методов РФА и РСА. Состояние алюминия в образцах оценивали по спектрам ЯМР ^{27}Al. Характеристики пористой структуры алюмосиликатов определяли методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии. Предельную адсорбционную емкость цеолитов по парам воды, бензола и гептана определяли при 20°С и P/P_s=0.8-0,9 эксикаторным способом. Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака.

В результате выполненных исследований установлено, что в процессе обработки 0,3-2,0н растворами лимонной кислоты при 80°С в течение 1-6 часов образцов цеолита MOR-БС до и после ТПО наблюдается их декатионирование и деалюминирование. В исследованных условиях максимальная степень декатионирования образца, подвергнутого перед кислотной модификацией ТПО, достигает 90%, а степень деалюминирования около 70%. При этом модуль составляет 27. При кислотной обработке предварительно подвергнутого ТПО образца аморфизации кристаллической решетки не наблюдается. При этом увеличивается доля «сильных» кислотных центров и объем мезопор.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Isakov Ya.I.* // Petrol. Chemistry. 1998. Т. 38. № 6. С. 372.

2. *Guoshuh J., Juan M., Garmt R., Matheus J.* Alkylation of aromatic compounds // Патент US № 5198595. Заявлено 21.01.1991. Опубликовано 30.03.1993.

3. *Guoshuh J., Juan M., Garmt R., Matheus J.* Alkylation of aromatic compounds // Патент US № 5243116. Заявлено 22.12.1989. Опубликовано 07.08.1993.

4. *Гуо Шух Дж., Хуан М., Гармт Р., Матеус Дж.* Способ получения этилбензола или кумола // Патент RU № 2075467. Заявлено 01.04.1991. Опубликовано 20.03.1997.

5. *Пирютко Л.В., Харитонов А.С., Чернявский В.С.* и др. Способ приготовления катализатора для разложения закиси азота и процесс обезвреживания газовых выбросов, содержащих закись азота // Патент RU № 2477177.

6. *Дитцель Э., Сейпкес А., Санли Дж.* Способ карбонилирования диметилового эфира // Патент RU № 2457030.

7. *Агабеков В.Е., Сеньков Г.М.* // Катализ в промышленности. 2006. № 5. С. 31.

8. *Горшунова К.К., Травкина О.С., Павлов М.Л., Кутепов Б.И., Куватова Р.З., Аминева Н.А.* Синтез гранулированного цеолита типа морденит без связующих веществ с иерархической пористой структурой / Журнал прикладной химии. – 2013. – т.86. – №12. – с.1857-1862.

9. Roberto Giudici. Synthesis, dealumination and adsorption behavior of mordenite extrudates, / A dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology Zurich for the degree of doctor of Zurich, 1999.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ (Ta, Re) БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МАТРИЦАХ γ-Al_2O_3 И TiO_2 ДЛЯ РЕАКЦИЙ КРОСС КОНДЕНСАЦИИ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ

Куликова Е.С.[а], Дробот Д.В.[а], Чистяков А.В.[б], Цодиков М.В.[б]

[а]Московский технологический университет.
Институт тонких химических технологий,
119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86,
e-mail lizchkakul@mail.ru

[б]Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской Академии Наук,
119991, Москва, Ленинский проспект 29

Ключевые слова: оксометилатный комплекс тантала и рения, электрохимический синтез, кросс – конденсация, восстановительная дегидратация спиртов, SAS-технология, диоксид титана.

Развитие современного общества привело к увеличенному потреблению природных ресурсов, в особенности угля, нефти и природного газа. Главная проблема такого потребления состоит в том, что ископаемое топливо не возобновляется. Другая проблема – загрязнение окружающей среды отходами производства. Таким образом, человечество заинтересованно в поиске альтернативных источников[1]. Одним из таких источников является биомасса. Суммарное количество биомассы, покрывающей землю – 800 млрд. т., в том числе, возобновляемая биомасса – 200 млрд. т[2]. Первичным продуктом переработки биомассы является биоэтанол, который не может быть использован напрямую в качестве моторных топлив. Для получения необходимых топливных углеводородов либо нефтехимических субстратов из биоэтанола с помощью реакций кросс – конденсации и восстановительной дегидратации спиртов применяют нанокомпозитные каталитические материалы.

Алкоксиды переходных металлов могут быть использованыв качестве прекурсоров для каталитических нанокомпозитных материалов.

В ходе работы были получены образцы TiO_2, которые охарактеризованы совокупностью методов (ДТА, ДСК, РФА) и показано, что отжиг при 340°С позволяет получать анатазную модификацию

TiO_2 с удельной поверхностью 27,3 $м^2/г$, который может служить матрицей для нанесения активных компонентов катализаторов. Удельная поверхность TiO_2 пропитанного оксометилатным комплексом тантала и рения составила 3,7 $м^2/г$. Выявлено различие результатов у неотожженных и отожжённых образцов после проведения ДТА в кислороде и ДСК в аргоне.

Так же был получен метилат тантала и рения, который использовался для получения катализаторов в реакциях кросс – конденсации и восстановительной дегидратации спиртов на основе γ-Al_2O_3.

Предложена принципиальная технологическая схема получения активных компонентов катализаторов в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов.

В ходе проведенных экспериментов показано, что катализатор Ta-Re/Al_2O_3 позволяет превращать этанол и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды C_3-C_{11} с выходом достигающим 57 мас.%. Установлено, что оптимальная содержание глицерина составляет 20 об.%, что обеспечивает снижение выхода тупиковой этан – этиленовой фракции на 40 мас.% и увеличение выхода целевой фракции углеводородов на 20 мас.%.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Demirbas, Energy priorities and new energy strategies. Energy Edu SciTechnol 16. 2006г. стр. 53–109.

2. *Жарова П.А., Чистяков А.В., Завелев Д.Е., Кривенцов В.В., Якимчук Е.П., Крыжовец О.С., Петракова О.В., Дробот Д.В., Цодиков М.В.* Конверсия этанола и глицерина в олефины в присутствии Re- и W-содержащих катализаторов. Из.АН. Сер.хим., 2015 №2,337

СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША НА НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Куликова М.В., Хаджиев С.Н

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)
119991, ГПС-1, Москва, Ленинский проспект, 29б
e-mail: m_krylova@ips.ac.ru

Ключевые слова: синтетические жидкие углеводороды, синтез Фишера-Тропша, сларри-реактор, наноразмерные катализаторы.

Исследования в области производства синтетических жидких углеводородов («синтетической нефти») из различных источников углерода в последнее время развиваются чрезвычайно интенсивно. Привлекательность синтетических моторных топлив, полученных из такой нефти, состоит в том, что они отличаются высокой чистотой, постоянным составом, хорошими техническими характеристиками и могут быть использованы в современных двигателях без изменения их конструкции.

Одним из основных методов получения синтетических жидких углеводородов является синтез Фишера-Тропша – каталитическое превращение смеси оксида углерода и водорода («синтез-газа»). Существуют разнообразные технологии получения синтез-газа практически из любого углеродсодержащего материала (угля, торфа, горючих сланцев, природного и попутного нефтяного газа, биологических отходов различного происхождения и т.д.). Именно поэтому синтез Фишера-Тропша составляет основу большинства процессов получения жидких углеводородных продуктов через синтез-газ, таких как CTL (уголь в жидкость), BTL (биомасса в жидкость), GTL (газ в жидкость).

В мировой практике известны технологии синтеза Фишера-Тропша в реакторах со стационарным слоем катализатора, с псевдоожиженным слоем микросферического катализатора и с трехфазными сларри – реакторами. Опыт промышленной или крупнопилотной эксплуатации данных технологий показал, что реактора со стационарным слоем катализатора имеют ряд существенных недостатков, таких как плохой отвод тепла, неравномерность нагрузки катализатора по газу. Эти недостатки можно избежать при син-

тезе в реакторах с кипящим слоем взвешенного катализатора. Однако в таких системах возрастает расход катализатора.

Наиболее перспективной в настоящий момент является технология с трехфазными сларри – реакторами. В этом случае в жидкой фазе распределяют микрометрические гранулы уже готового, активированного катализатора, который удерживается в зоне реакции суспензированном состоянии потоком реакционного газа. Поддержание стабильности такой системы представляется затруднительным, учитывая ее сложные гидродинамические характеристики и склонность к расслоению. Эта проблема может быть решена путем использования высокодисперсных, наноразмерных катализаторов, свойства которых существенно отличаются от гранулированных микрометрических контактов.

В ИНХС РАН была создана высокоэффективная технология получения синтетической нефти по методу Фишера-Тропша в трехфазном сларри-реакторе с наноразмерным катализатором. Главным отличием от известных технологий, реализованных в мировой в промышленности, является простота инженерного оформления и возможность получения до 140 г /м^3 синтез – газа смесей легких жидких углеводородов, обогащенных α-олефинами (до 50масс %).

Новая технология характеризуется высокой удельной производительностью реакционного объема и обеспечивает возможность эффективной циркуляции катализатора с целью регулировки теплового баланса реактора. Технология реализована на пилотной установке мощностью до 2л жидких углеводородов в сутки. Достигаемые показатели: конверсия СО за проход не ниже 80%, при селективности образования целевых продуктов не ниже 85% по углероду и производительности наноразмерного катализатора по целевым жидким углеводородам до 600 г/кгМе·час.

Разработаны принципиально новые подходы к синтезу наноразмерных каталитических систем, активных в синтезе Фишера-Тропша.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА И ЭТИЛБЕНЗОЛА ДО ГИДРОПЕРОКСИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТАЛИМИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Дахнави Э.М.*

Ярославский государственный технический университет, 150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88, koshelgn@ystu.ru

* *Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68*

Ключевые слова: аэробное окисление, N-гидроксифталимид, изопропилбензол, этилбензол.

Подробно изучены и широко реализованы в промышленности «Кумольный» метод получения фенола и ацетона и совместный синтез стирола и оксида пропилена («Халкон-процесс»). Ключевой стадией в этих процессах является жидкофазное инициированное окисление изопропилбензола (ИПБ) и этилбензола (ЭБ) до соответствующих гидропероксидов (ГП). От того, насколько эффективно будет осуществляться эта стадия, в значительной степени зависит экономика всего процесса. В этой связи, актуальным является поиск условий проведения стадии окисления, которые бы позволили увеличить конверсию исходных углеводородов до ГП при сохранении высоких показателей селективности их образования.

Исследованы закономерности процесса аэробного окисления ИПБ и ЭБ до ГП с использованием в качестве катализатора N-гидроксифталимида (N-ГФИ) и его производных. Установлено, что применение фталимидных катализаторов позволяет примерно в 2-3 раза повысить скорость окисления ИПБ при селективности образования его ГП 92-95 %. В определенных условиях, например, при температуре 120 °С и содержании катализатора 2,7 % масс. от загрузки углеводорода за 2,5 часа реакции удается достичь 40 % масс. ГП ИПБ в продуктах окисления при селективности его образования 95 %.

Конверсия ЭБ в присутствии фталимидных катализаторов составляет 14-16 % при скорости окисления 5 % масс. в час с селективностью образования ГП более 90 %.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ PT КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ РЗЭ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Курунина Г.М., Зорина Г.И., Бутов Г.М, Безбабных М.В., [a]Далингер И.Л.

Волжский политехнический институт (филиал) ГОУ ВПО ВолгГТУ Россия, 404126 Волжский, ул. Энгельса, 42-а, (www.volpi.ru)

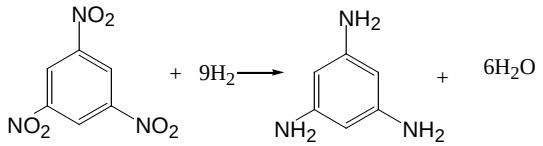
[a]ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, г. Москва

Ключевые слова: гидрирование, катализатор, платиновые катализаторы, оксиды редкоземельных элементов, полинитросоединения.

В ряде случаев условия гидрирования ароматических нитросоединений в соответствующие амины являются достаточно жесткими (высокие температура и давление), поэтому поиск катализаторов, которые позволили бы вести процесс при мягких условиях, является весьма актуальным. Кроме того, такими методами невозможно проводить гидрирование ароматических полинитросоединений (ди- и тринитро), из-за их термической нестабильности и высокого теплового эффекта реакции гидрирования. На современном этапе развития промышленности возрастает значение редкоземельных элементов (РЗЭ), как катализаторов. Производство катализаторов потребляет около 25 % от всех получаемых РЗЭ. При этом оксиды редкоземельных элементов могут входить в каталитические системы в качестве активной фазы так и в качестве носителя [1-3].

Нами изучено гидрирование 1,3,5-тринитробензола на 1% Pt/La_2O_3 катализаторе. Гидрирование осуществляли на лабораторной установке волюметрическим методом, позволяющим одновременно измерять объем поглощенного водорода и следить за изменением потенциала гидрирования. Реакцию жидкофазного гидрирования осуществляли в мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода). Каталитические системы готовили методом осаждения платиноида на оксиды РЗЭ [4]. В качестве растворителя использовали спиртовые и водно – спиртовые смеси.

Реакция гидрирования 1,3,5-тринитробензола на 1% Pt/La_2O_3 катализаторе протекает по схеме:



Первоначально гидрирование 1,3,5-тринитробензола проводилось в этаноле по методике гидрирования мононитросоединений [5]. Установлено, что гидрирование на катализаторе Pt/La_2O_3 протекает с неполной конверсией ТНБ (~ 90%) за 250 мин, что, по-видимому, связано с прочной хемосорбцией образующихся промежуточных моно- и диаминов.

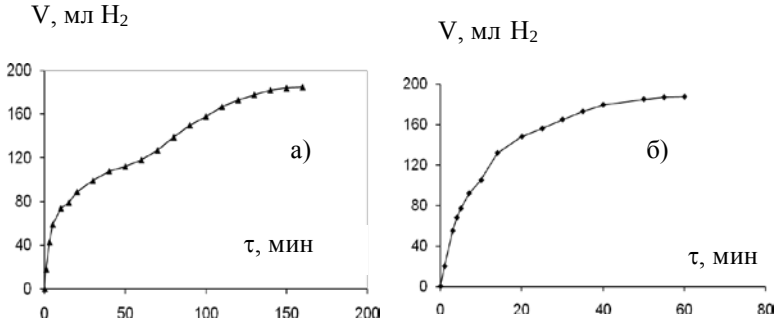


Рис. Зависимость объема поглощенного водорода от времени реакции гидрирования 1,3,5-тринитробензола: а) способ 1; б) способ 2

В этой связи были проведены исследования процесса гидрирования в присутствии эквимолярного количества соляной кислоты, которая должна способствовать снижению хемосорбции образующихся аминов за счет образования соответствующих солей. Установлено, что гидрирование в присутствии соляной кислоты протекает с более высокой скоростью и позволяет достигнуть полную конверсию ТНБ за более короткое время ~ 60 мин (рисунок, б).

Методом хромато-масс-спектрометрии, выполненном на хромато-масс-спектрометре марки Маэстро 5975/MSD установлено, что гидрирование протекает последовательно, с промежуточным образованием моно- и диаминопроизводных бензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Брыкин, А.В.* Анализ рынка редкоземельных металлов (РЗМ) и РЗМ-катализаторов /А.В. Брыкин, А.В.Артемов, К.А. Колегов // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 1-5.

2. *Зорина, Г.И.* Гидрирование ароматических нитросоединений с различными функциональными группами, на 1%Pt катализаторах, содержащих оксиды РЗЭ / Г.И. Зорина, Г.М. Курунина, Г.М. Бутов // Вестник Карагандинского гос. индустриального ун-та. – 2013. – № 2. – С. 79-84.

3. *Бутов, Г.М.* Жидкофазное гидрирование бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесённых на оксиды редкоземельных элементов / Г.М. Бутов, Г.И. Зорина, Г.М. Курунина // Химическая промышленность сегодня. – 2009. – № 2. – С. 3-7.

4. *Курунина Г.М.* Жидкофазное гидрирование ароматических нитросоединений на каталитических системах, содержащих Pd (Pt) и оксиды редкоземельных элементов: дис.... канд. хим. наук. – Волгоград.. 2014. – С. 40.

5. *Бутов, Г.М.* Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов / Г.М. Бутов, Г.И.Зорина, В.Ф. Каблов, Н.И. Попов, Г. М. Курунина //Ж. Нефтепереработка и нефтехимия, 2003. – № 5. – С. 29-32.

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Ламзина И.В., Желтобрюхов В.Ф.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия, пр. Ленина, 28, e-mail: lamzina_irina@inbox.ru

Ключевые слова: обращение с твердыми бытовыми отходами, альтернативное топливо, синтез-газ.

Интенсивное социально-экономическое развитие страны, нерациональная структура хозяйствования (при которой дефицит энергии и материалов восполнялся наращиванием их производства), возрастающая плотность населения и тотальная экологическая безграмотность, технологическая отсталость, накопление поллютантов преимущественно в почвенном покрове с учетом биогеохимических процессов и депонирующих свойств этого природного объекта – стали основными причинами, повлекшими за собой глобальный экологический кризис. Открытое складирование отходов вызывает загрязнение почвы и приземных вод, выведение земли из хозяйственного использования и сокращение рекреационного потенциала земельных ресурсов, выброс большого количества вредных газов в атмосферу. Решением проблемы является переработка отходов в один или несколько товарных продуктов.

Выбор технологии переработки бытовых отходов зависит от многих факторов, среди которых определяющими должны быть охрана окружающей среды и здоровья населения, и экономическая целесообразность.

Основные технологии переработки ТБО подразделяются на: химические, физические (механические), физико-химические, биохимические и комбинированные. Механические методы направлены на изменение формы, размеров, агрегатного состояния компонентов, но не влияет на химический состав. Химические методы направлены на изменение физических и химических параметров отходов.

Наиболее распространенным способом переработки ТБО является высокотемпературная газификация, сущность которой заключается в продувке углеродсодержащего сырья кислородом, перегретым водяным паром, воздухом или диоксидом углерода при

температуре 600^0С – 1500^0С. Отличительная особенность газификации от прямого сжигания состоит в том, что в реакторе газовая фаза обладает восстановительными свойствами, поэтому образование оксидов азота и серы термодинамически нецелесообразно, и вредных газовых выбросов у газификаторов значительно меньше, чем у мусоросжигательного завода [1, 2].

При указанных высоких температурах происходит деструкция органических веществ до атомарного состояния с последующим образованием синтез-газа. Тяжелые металлы из отходов прочно связываются жидким шлаком, остекловываются и не вымываются грунтовыми водами. Получаемые твердые отходы представляют собой экологически безопасный инертный материал, похожий на обсидиан, который может применяться в строительстве [3].

Еще одним методом переработки, представляющему повышенный интерес, является получение из отходов жидкого синтетического топлива по методу Фишера-Тропша через стадию получения синтез-газа по одному из существующих методов (чаще всего – высокотемпературному). Затем в ходе протекания химических реакций с использованием катализатора на пористой поверхности синтез-газ превращается в синтетическую нефть – смесь углеводородов, которая затем разделяется на различные виды топлива.

Состав конечных продуктов зависит от состава катализатора, температуры и соотношения CO и H_2. Это соотношение в свою очередь зависит от применяемого способа получения синтез-газа и условий газификации. Под действием кобальтоксидного катализатора образуется метанол с примесью этанола и диметилового эфира. В результате действия цинк-кобальтовых катализаторов, обладающих гидрирующей активностью, образуется смесь линейных алканов. Под действием железных катализаторов получается смесь линейных и разветвленных алканов и олефинов. Под влиянием кобальтовых и родиевых катализаторов олефины взаимодействуют с синтез-газом с образованием альдегидов (процесс оксосинтеза – гидроформилирования) [3].

Использование энергетического потенциала ТБО в качестве энергоресурса позволяет обеспечить устойчивое теплоснабжение потребителей, снизить потребности области в ископаемых видах топлива, уменьшить расходы бюджета на топливообеспечение, во-

влечь в хозяйственный оборот местные трудовые ресурсы и сократить нагрузку на окружающую среду. Однако следует учесть, что выбор технологии переработки, оборудования и его эксплуатационных характеристик напрямую зависит от структуры состава ТБО (который для каждого субъекта различен), а так же от экономических особенностей и потребностей региона, и объема накопленных отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лотош, В.Е.* Фундаментальные основы природопользования. Кн. 3. Переработка отходов природопользования / Екатеринбург: Полиграфист, 2007. С.22-25.

2. *Ламзина, И.В*. Стратегия управления ресурсо-энергетическим потенциалом твёрдых бытовых отходов / И.В. Ламзина, В.Ф. Желтобрюхов // Наука будущего – наука молодых : сб. тез. участников форума (г. Севастополь, 29 сент. – 2 окт. 2015 г.) / Минобрнауки РФ, ООО «Инконсалт К». – Севастополь, 2015. – Т. 2. – С. 160-163.

3. *Матковский, П.Е.* Технологии получения и переработки синтез-газа / П.Е. Матковский, И.В. Седов, В.И. Савченко // Газохимия. – с. 77-84.

АЭРОБНОЕ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Ларина С.О., Кулажская А.Д., Воронов М.С., Амирханов И.Р., Сапунов В.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.
e-mail: Larinacveta2008@yandex.ru

Ключевые слова: окисление, метиловые эфиры жирных кислот, подсолнечное масло, гидропероксиды, кислород воздуха.

На современном этапе развития промышленности все большее внимание уделяется поиску экологически безопасных и экономически выгодных способов производства материалов и веществ. Для получения ряда соединений промышленного значения стало возможным использовать в качестве сырья продукты растительного происхождения. Так, на основе растительных масел получают биодизели различного состава, используемые как альтернативное топливо, а также биоразлагаемые полимеры, эпоксиды метиловых эфиров жирных кислот.

Разработка методов получения эпоксидных соединений актуальна в настоящее время, поскольку они являются важными звеньями для производства полимерных композиций. На их основе получают биоразлагаемые пластификаторы, служащие заменой существующих токсичных фталатных пластификаторов.

Существующая технология получения пластификаторов на основе метиловых эфиров жирных кислот предполагает использование надкислот, органических гидропероксидов, пероксида водорода качестве окислителя, что вызывает дополнительные проблемы. В связи с этим была изучена возможность замены надкислот кислородом воздуха как более дешевого и экологически безопасного окислителя.

Данная работа посвящена изучению первой стадии аэробного некаталитического окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла, а именно образованию гидропероксидов при 100-120°С и 10-20 мл/с воздуха.

Процесс окисления осуществлялся в барботажном стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником. Поддержание

температуры осуществлялось с помощью термопары, подача воздуха – с помощью компрессора.

Изучение влияния температуры на образование гидропероксидов показало, что при низких температурах процесс протекает с индукционным периодом, а высокие температуры способствуют разрушению гидропероксидов.

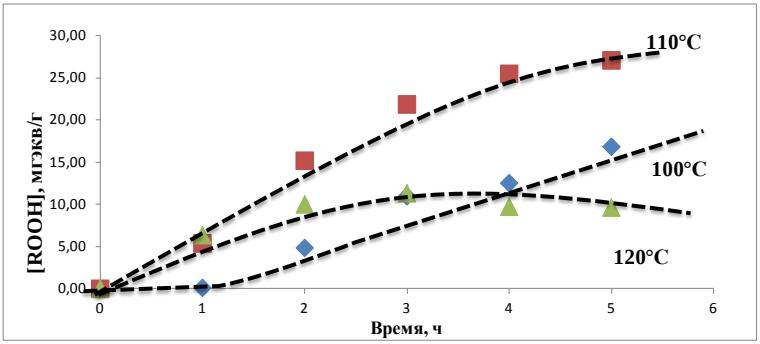


Рис. 1. Зависимость пероксидного числа от времени процесса окисления подсолнечного биодизеля при 100-120°C и 10 мл/с воздуха

На скорость образования гидропероксидов температура влияния не оказывает.

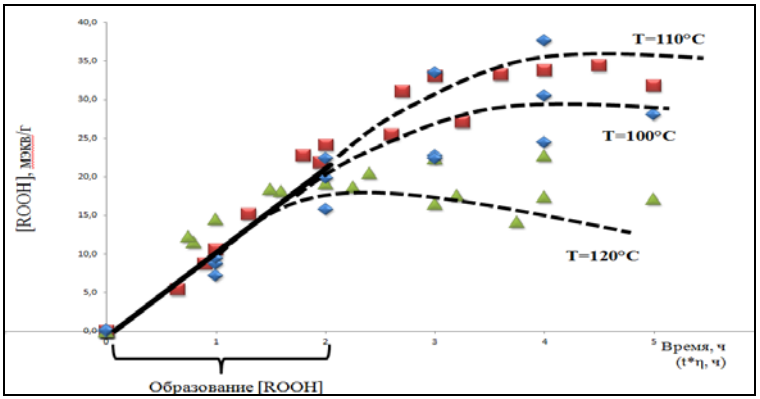


Рис. 2. Зависимость пероксидного числа от трансформированного времени процесса окисления при 100-120°C и 10-20 мл/с воздуха

Было изучено влияние добавок N-гидроксифталимида (0.5-2%масс.), гидропероксида кумола (1-2%масс.), пероксида водорода (0.2-2%масс.) на индукционный период образования гидропероксидов при 100°С и 10 мл/с воздуха. Результаты исследования показали, что N-гидроксифталимид, гидропероксид кумола устраняют индукционный период, а введение пероксида водорода в реакционную массу неэффективно.

Разрушение гидропероксидов при высоких температурах сопровождается увеличением кислотного числа реакционной массы.

Расходование метиловых эфиров олеиновой и линолевой кислот, а также образование эпоксисоединений представлено на рис. 3.

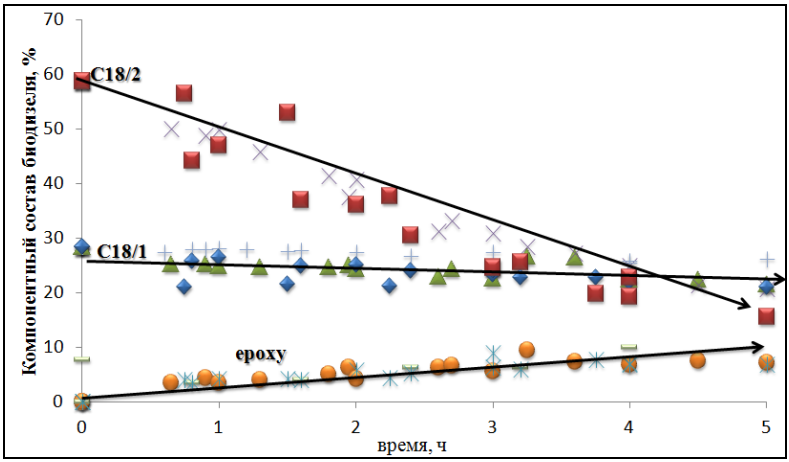


Рис. 3. Зависимость изменения компонентного состава оксидата от трансформированного времени процесса окисления при 100-120°С и 10-20 мл/с воздуха

Таким образом, изменение температуры и гидродинамического режима окисления принципиально не сказывается на скорости расходования метиловых эфиров жирных кислот, а также накоплении эпоксисоединений и гидропероксидов.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА И ПРОМОТИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ MFI НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В АРОМАТИЗАЦИИ АЛКАНОВ C_3-C_4

Левченко Д.А., Караваев А.А., Локтев А.С., Дедов А.Г.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,
119991, Москва, Ленинский пр-т., д. 65, e-mail: genchem@gubkin.ru

Ключевые слова: легкие алканы, ароматизация, цеолитные катализаторы, синтез.

Цель работы – изучение влияния способа синтеза и промотирования цеолитов MFI на их каталитические свойства в ароматизации алканов C_3-C_4.

Получение ароматических углеводородов (АрУ) из легких алканов позволяет не только производить более ценные продукты нефтехимии, но и квалифицированно использовать газы процессов нефтепереработки и попутный нефтяной газ. Для реализации данного процесса необходимы активные и селективные катализаторы. Эффективными катализаторами ароматизации алканов являются цеолиты структуры MFI (ZSM-5).

В данной работе был исследован ряд катализаторов на основе цеолитов структуры MFI с кремнеземным модулем 87, синтезированных в лабораторных условиях гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами (таблица 1). Рентгенофазовый анализ структуры полученных материалов показал, что цеолит MFIмкв имеет степень кристалличности 100%, а MFIгт – 80%. Исследования методом растровой электронной микроскопии выявили различия в их морфологии. MFIмкв состоит из крупных частиц размером 2 мкм, тогда как MFIгт образован частицами 0,2-0,5 мкм. Промотирование цеолитов проводили методом полного влагопоглощения растворов нитратов цинка и хрома.

Каталитические свойства синтезированных образцов исследовались в ароматизации смеси алканов C_3-C_4, (пропан – 83%; бутан – 12%; пропилен – 2,5%; этан – 2,5%) при атмосферном давлении. Продукты реакции исследовались с помощью методов ГЖХ, хромато-масс-спектроскопии и хромато-ИК-Фурье спектроскопии. Установлено, что жидкие продукты реакции преимущественно состоят из бензол-толуол-ксилольной фракции.

Таблица. Катализаторы и показатели процесса ароматизации легких алкановС$_3$-С$_4$*

№	Способ синтеза	Катализатор	X, % мас	S, % мас
1	Гидротермальный	MFIгт	56	28
2	Гидротермально-микроволновой	MFIмкв	70	39
3	Гидротермальный	MFIгт1%Zn, 1%Cr	60	56
4	Гидротермально-микроволновой	MFIмкв 1%Zn, 1%Cr	67	68

*X – конверсия сырья, S – селективность поАрУ, T = 600-610°C, время контакта 4-8 секунды

Цеолит, синтезированный гидротермально-микроволновым методом, оказался более активным и селективным как в непромотированной, так и в промотированной форме. Наибольший выход АрУ 46% получен при 600 – 610°С на катализаторе, синтезированном гидротермально-микроволновым способом и промотированном ионами цинка и хрома. Таким образом, использование гидротермально-микроволнового синтеза и введение указанных промоторов позволяет получить более активный и селективный катализатор ароматизации обогащенной пропаном смеси алканов С$_3$-С$_4$.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки России (базовая часть государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422; проектная часть государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К).

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФРМИГА

Луцков А.Н., Анищенко О.В., Волобоев С.Н.

Волгоградский Государственный Технический Университет
400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28

Ключевые слова: Каталитический риформинг, катализатор, регененерация.

Существующие установки каталитического риформинга были пущены в эксплуатацию в течении последних 30 лет. В то же время требования к технологии и качеству получаемых компонентов автомобильного бензина ужесточаются ежегодно. Поэтому повышение эффективности процесса риформинга является задачей актуальной.

Нами проводятся исследование процесса каталитического риформинга на Волгоградском нефтеперерабатывающем заводев течение ряда лет. В результате этих работ предложены эффективные каталитические системы, позволяющие отказаться от импортного катализатора по мере снижения его активности. Примером таких систем может быть комбинация катализаторов фирмы Олкат РБ-34У+РБ-44У, опыт эксплуатации, которого имеется на установке такого же типа на ОАО «АНХК». Предложенный вариант каталитической системы согласуется в том числе с планом утвержденным Минэнерго России от 31.03.2015 «План мероприятий по импортозамещению в нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности Российской Федерации» на 2020 год.

Стабильная эксплуатация применяемого катализатора и предложенных каталитических систем для процесса риформинга поддерживается периодической регенерацией. Методика и варианты совершенствования процесса регенерации обсуждается в работе [1].

Сравнивая показатели работы комбинации отечественных катализаторов РБ-33У+РБ-44У и импортного катализатор, можно сделать вывод, что более высокий выход стабильного катализата при прочих равных условиях, обеспечивается отечественным катализатором. При этом показатели качества катализата не снижаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Чумаков Ю.А.* Анализ результатов регенерации катализатора риформинга на установке типа ПР-22-35-11/1000// Современные наукоемкие технологии. – 2016. – №1.

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИЯ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Попова А.З., Марютина Т.А.

Общество с ограниченной ответственностью «Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым полезным ископаемым», г. Долгопрудный, ул. Первомайская, д. 5, КПМ, офис 204, e-mail: Magomedov.rn@cet-mipt.ru

Ключевые слова: тяжелое нефтяное сырье, деметаллизация, диоксид углерода, сверхкритическая флюидная экстракция.

Как известно, металлы, в частности ванадий и никель, содержащиеся в значительном количестве в тяжелых нефтях и концентрирующиеся в остатках их перегонки, затрудняют и существенно удорожают их глубокую переработку, необратимо отравляя катализаторы гидропроцессов и каталитического крекинга. Помимо этого, неорганические соединения металлов, образующиеся при сжигании остаточного нефтяного топлива, способствуют интенсивному золовому заносу и высокотемпературной коррозии поверхностей оборудования энергоустановок и росту экологически вредных выбросов в окружающую среду. В настоящее время в нефтяной промышленности проблема удаления металлов (деметаллизация) тяжелого нефтяного сырья (ТНС), как правило, решается в рамках гидрогенизационных, термодеструктивных и экстракционных процессов сольвентной деасфальтизации, позволяющих выделить металлы в составе богатого углеродом или твердого углеродистого остатка, катализатора или адсорбента теплоносителя. При этом экстракционные процессы отличаются рядом очевидных преимуществ, связанных с простотой аппаратурно-технологического оформления, отсутствием в необходимости использования катализаторов, адсорбентов и водорода, проведением процесса при невысоких температурах и давлениях, что позволяет избежать образования углеродистых отложений и изменения углеводородного состава исходного сырья [1].

На сегодняшний день процессы сольвентной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья, традиционно использующиеся для под-

готовки сырья производства остаточных базовых масел на основе выделенного деасфальтизата, проводятся, главным образом, с использованием легких н-алканов с числом атомов углерода от 3 до 7 в качестве растворителей [2]. При этом одним из основных недостатков процесса являются большие энергозатраты на регенерацию растворителя, связанные с необходимостью его испарения из раствора деасфальтизата, а также конденсацию и компрессию после выделения его остаточных количеств в отпарных колоннах [3]. Стоит также отметить небольшие выходы деасфальтизата при сохранении приемлемого состава и свойств, в частности содержания металлов, гетероатомов и коксового остатка. Известны технологии и способы, позволяющие существенно снизить капитальные и операционные затраты процесса за счет регенерации растворителя в сверхкритических для него условиях, полного исключения использования водяного пара, инжекторной системы очистки и компремирования растворителя струйным компрессором и т.д. [4, 5]. Несмотря на это, проведение этих процессов требует использования больших количеств дорогостоящих углеводородных растворителей. В связи с этим все больше внимания уделяется поиску альтернативных относительно дешёвых и доступных, нетоксичных, пожаро- и взрывобезопасных растворителей, одним из которых является диоксид углерода. При этом находясь в сверхкритическом состоянии, диоксид углерода может сочетать высокую растворяющую способность, которая в отличие от жидких растворителей является регулируемой, и высокую диффузионную способность, что позволяет увеличить эффективность массообменного процесса [6].

В докладе представлены результаты сольвентной деметаллизации гудрона с использованием сверхкритического диоксида углерода в качестве основного растворителя, проводимой в экстракторе полупериодического действия в динамическом режиме. Показано, что помимо температуры и давления, определяющих растворяющую способность диоксида углерода, время пребывания сырья в экстракторе, тип и концентрация модификатора являются основными параметрами, определяющими скорость процесса, выход деметаллизата и распределение металлов между фракциями продуктов. Исходя из полученных результатов, использование толуола в качестве модификатора диоксида углерода обеспечивает достиже-

ние глубокой деметаллизации гудрона на уровне более 90% в области выходов экстракта вплоть до 60% мас. При этом с увеличением выхода экстракта происходит увеличение концентрации металлов в составе тяжелого остатка процесса, достигая максимальной степени концентрирования в асфальтенах, в состав которых извлекается 80 и более процентов ванадия, никеля и редкоземельных элементов исходного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) – RFMEFI57614X0043.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н.* Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2015. Т.55. №4. С. 267-290.

2. *Brons G.* Solvent Deasphalting Effects on Whole Cold Lake Bitumen // Energy & Fuels. 1995. V. 9. P. 641-647.

3. *Lee J.M., Shin S., Ahn S., Chun J.H., Li K.B., Mun S., Jeon S.G., Na J.G., Nho N.S.* Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process // Fuel Processing Technology. 2014. V.119. P. 204-210

4. Патент США № 2011/0094937. Subramanian A., Floyd R. Residuum oil supercritical extraction process.

5. *Султанов Ф.М.* Энергосберегающая технология сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков: дисс…..докт. тех. наук: 05.17.07. Уфа, 2010. 331 с.

6. *Cavalcanti R.N., Meireles M.A.A.* Fundamentals of supercritical fluid extraction // Comprehensive sampling and sample preparation. V. 2. P. 117-133.

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Маркова Е.Б. [1,2], Серов Ю.М. [1], Красильникова О.К. [2]

[1]*Федеральной бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН), 117198, Москва, Миклухо–Маклая д. 6; e-mail: ebmarkova@gmail.com*

[2]*Федеральной бюджетное учреждение Академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Ленинский пр.д. 31, к.4; e-mail: krasilnikovaok@inbox.ru*

Ключевые слова: пропан, наноматериалы, дегидрирование, этилен, оксид алюминия.

В последние два десятилетия все больший интерес проявляется к исследованиям наноразмерных материалов вследствие уникальности их физико-химических свойств. А то внимание, которое уделяется в нашей стране нефтехимии и нефтепереработке, то сочетание двух сфер деятельности является очень перспективным направлением в современной химии.

Для созданиа матрицы с целью последующего получения наноуглегодных материалов (НУМ), нами был синтезирован пористый монолитный оксид алюминия, в специально созданной для этой цели установке, окислением пластинки алюминия влажным воздухом − методом, в основе которого лежат работы Ж.-Л. Виня [1].

Электронно-микроскопические исследования показали, что микроструктура ПМОА состоит из переплетенных волокон оксида алюминия с диаметром приблизительно 5 нм (рис. 1.). Отсутствие пятен дифракции (рис. 2.) подтверждает аморфную структуру материала.

Образцы имеют высокую пористость приблизительно 99 %, и их плотности лежат в интервале от 15 до 25 кг м$^{-3}$ в зависимости от условий синтеза. Для удаления адсорбированной воды образец выдерживали при 350°С, в течение двух часов, измеренная после нагревания удельная поверхность равна 300 м^2 г$^{-1}$.

Для получения углеродных наннотрубок (УНТ) использовали в качестве прекурсора фурфурол. Удаление матрицы проводили обрабатывая карбонизированные композиты спиртовым раствором щелочи, азотной и плавиковой кислотами и дистиллированной водой (рис. 3).

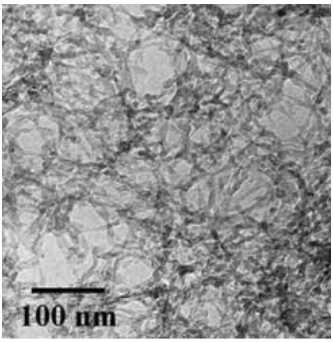


Рис. 1. Изображение электронной микроскопии микроструктуры монолита

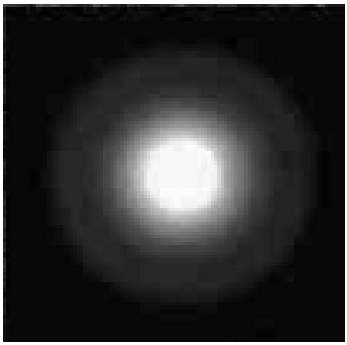


Рис 2. Дифракция электронов

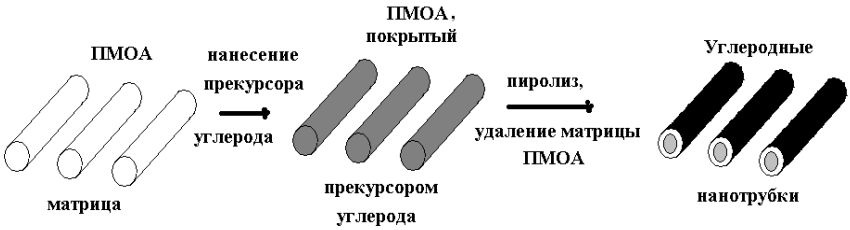


Рис .3. Схема темплатного синтеза

В области малых заполнений изотермы адсорбции паров азота при 77 К измеряли на объемной высоковакуумной адсорбционной установке ASAP-2020MP Micromeritics USA. Удельная поверхность составила 580 $м^2$ $г^{-1}$.

Далее на углеродные нанотрубки было нанесено железо в 10% соотношении. Удельная поверхность образца оказалась равной 580 $м^2$ $г^{-1}$

Образцы, как исходного ПМОА, так и полученных углеродных наноматериалов, с нанесенным железом, были исследованы на каталитическую активность. В качестве сравнения были взяты образец Pt/Al_2O_3 промышленный и термокрекинг.

Было установлено, что как пористый монолитный оксид алюминия, так и катализатор, представляющий собой 10% железа на углеродных нанотрубках, в каталитической области температур 750 – 850 К показали высокую активность и селективность в отношении образования этилена, причем селективность по этилену до-

стигает своего максимума 63% при температуре 830 К для образцов пористого монолитного оксида алюминия, а в случае железа на углеродных нанотрубках максимум составил 62% при температуре 890 К. Это, вероятно, объясняется тем, что образцы пористого монолитного оксида алюминия не смотря на меньшую удельную поверхность по сравнению с углеродными нанотрубками (300 $м^2г^{-1}$ и 580 $м^2г^{-1}$ соответственно) обладают более крупными порами и практически вся поверхность доступна для реактанта. В то время на катализаторе железо на углеродных нанотрубках часть поверхности является не доступной для пропана, так как эти поры имеют размер 0.6 нм. Вероятно, если исследовать данный катализатор в процессах, где размеры молекул исходных реактантов и продуктов будут соизмеримы с размерами пор углеродных нанотрубок, можно будет ожидать его очень высокой каталитической активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vignes J.-L. Frappart C. Di Costanzo T. Rouchaud J.-C. Mazerolles L. Michel D.* Ultraporous monoliths of alumina prepared at room temperature by aluminium oxidation // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 1234 – 1240.

АКТИВНОСТЬ NI_6-$PMO_NW_{(12-N)}$/Г-AL_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н.

Самарский государственный технический университет,
Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, 443100;
e-mail: moiseeff.alexey1992@yandex.by

Ключевые слова: катализатор, дибензотиофен, активность гидродесульфуризация, модельная смесь.

Процесс глубокой гидроочистки средних нефтяных фракций сопряжен с практически исчерпывающим химическим превращением сера-, азот-, кислородорганических соединений, а также глубоким протеканием реакций гидрирования полициклических ароматических углеводородов. Реакции многих из них обратимы и глубина протекания определяется условиями в реакционной системе, а для соединений с низкой реакционной способностью на первый план выходит активность катализатора и наличие ингибиторов в реакционной смеси.

В ходе данной работе была синтезирована серия Ni-MoW/Al_2O_3 каализаторов, отличающихся мольным отношением Mo/W. Для приготовления носителя использовался γ-Al_2O_3, полученный прокаливанием переосажденнаой гидроокиси алюминия с добавлением 30 % триэтиленгликоля для регулирования пористой поверхности. Оксид алюминия (фракция 0,25-0,50 мм) пропитывали совместным водным раствором соединений активных компонентов – PMo_{12}-ГПК, PW_{12}-ГПК и карбоната никеля. В качестве комплексообразователя применялась лимонная кислота. Пропитка проводилась на водяной бане до полного поглощения носителем пропиточного раствора. В синтезированных катализаторах определяли содержание активных компонентов, которое представлено в таблице 1.

Сульфидирование проводили газофазно непосредственно в реакторе микропроточной установки в токе сероводорода при 500 °С в течение 2 ч. Определение каталитической активности проводилось на модельных смесях, состав которых представлен в таблице 2.

Таблица 1. Содержание активных компонентов в катализаторах

Образец	Содержание, % масс.		
	NiO	MoO_3	WO_3
Ni_6PW_{12}	2,6	-	20,0
$Ni_6PMo_2W_{10}$	2,7	2,1	16,7
$Ni_6PMo_4W_8$	2,8	4,1	13,3
$Ni_6PMo_6W_6$	2,7	6,2	10,0
$Ni_6PMo_8W_4$	2,6	8,3	6,7
$Ni_6PMo_{10}W_2$	2,8	10,3	3,3
Ni_6PMo_{12}	2,6	12,4	-

Таблица 2. Состав модельных смесей

		Модельная смесь		
		1	2	3
Растворитель		Толуол	Толуол	Толуол
Содержание основных гетероэлементов (ppm) и соединений, % масс.	Н-Декан	1,0	1,0	1,0
	Сера из ДБТ	(1500)	(1500)	(1500)
	Азот из пиридина	-	(400)	(400)
	Азот из хинолина	-	(400)	(400)
	Азот из акридина	-	(400)	(400)
	Фенантрен	-	-	2,0

Условия проведения процесса: P=3.0 МПа, T=240,280,320 °C, ОСПС=20 $ч^{-1}$, $К_{ВСГ}$=500 нл/л. Расчет констант гидродесульфуризации проводился в моделях первого порядка для каждой модельной смеси. Результаты исследований представлены на рис. 1-3.

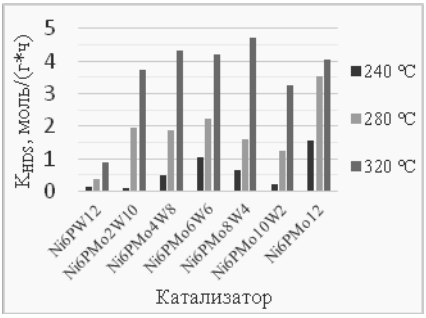


Рис. 1 K_{HDS} ДБТ (модельная смесь

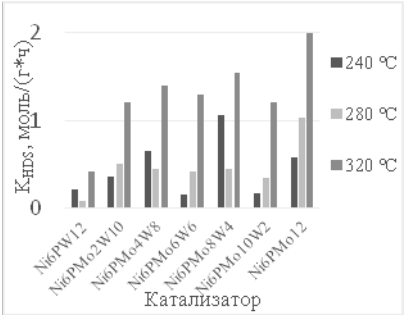


Рис. 2 K_{HDS} ДБТ (модельная смесь 2)

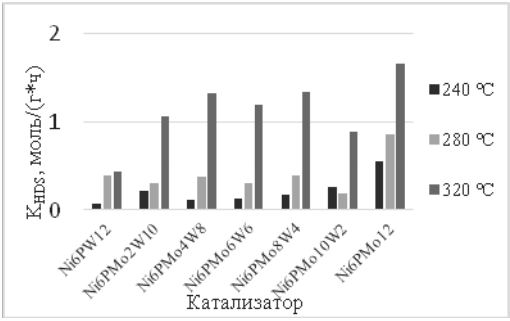


Рис. 3 K_{HDS} ДБТ (модельная смесь 3)

В гидродесульфуризации ДБТ наибольшую активность показал $Ni_6PMo_8W_4$ катализатор. При добавлении в модельную смесь соединений азота и ароматических соединений активность катализаторов снизилась, но также поменялась и зависимость активности от катализатора. Наибольшую активность в этих условиях показал Ni_6PMo_{12} катализатор.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КАТАЛИЗАТОРОВ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Дедов А.Г., Локтев А.С., Мухин И.Е., Онкаева Х.С., Моисеев И.И.

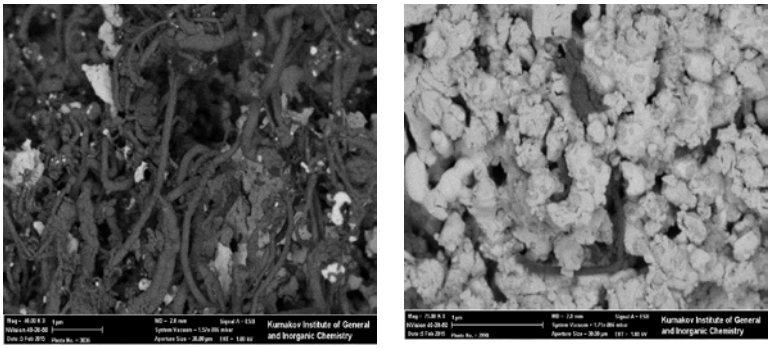
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1,
e-mail: genchem@gubkin.ru, imuhin@mail.ru

Ключевые слова: катализ, метан, синтез-газ.

Основной промышленный процесс получения синтез-газа – паровая конверсия метана – высокоэндотермична и энергозатратна, а получаемый синтез-газ с соотношением $H_2/CO=3$ не может быть непосредственно использован для получения продуктов нефтехимии. Улучшенный состав синтез-газа достигается в процессах углекислотной ($H_2/CO=1$) и кислородной ($H_2/CO=2$) конверсии метана. Внедрение в промышленность этих процессов сдерживается отсутствием приемлемых для практики стабильных и селективных катализаторов. Известные катализаторы указанных процессов содержат металлы VIII группы, преимущественно никель. Никелевые катализаторы склонны к зауглероживанию, а также к дезактивации при взаимодействии с носителем. Повысить стабильность никелевых катализаторов удается путем дополнительного введения кобальта, однако при этом часто наблюдается снижение их активности.

Нами разработаны активные, селективные и стабильные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана на основе оксидов неодима, кобальта и никеля [1-3]. Катализаторы позволяют получать синтез-газ с селективностью, близкой к 100% при конверсии метана до 98-100%. Катализаторы отличаются простой методикой синтеза, заключающейся в высушивании и прокаливании водных растворов нитратов соответствующих солей.

Катализатор, содержавший только неодим и никель, оказался склонным к сильному зауглероживанию (Рисунок 1, *а*), что приводило к закупорке реактора. В то же время, комбинированный неодим-кобальт-никелевый катализатор проявил устойчивость к зауглероживанию в катализе исследованных реакций (Рисунок 1, *б*), не теряя активности и селективности на протяжении не менее 100 ч.



а б

Рис. 1. Микрофотографии катализаторов после углекислотной конверсии метана
а – неодим-никелевый, *б* – неодим-никель-кобальтовый

Полученные результаты могут быть использованы для реализации экологически чистых технологических процессов окислительной конверсии метана в синтез-газ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01007), РФФИ (грант 13-03-12406) и Минобрнауки России (базовая часть государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422; проектная часть государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К). Выражаем благодарность д.х.н., проф. Иванову В.К. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН) за помощь в проведении исследований на растровом электронном микроскопе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Моисеев И.И., Мухин И.Е.* Способ получения синтез-газа. Решение о выдаче патента РФ от 10.11.2015 по заявке №2014147118.

2. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Моисеев И.И., Мухин И.Е.* Способ получения синтез-газа. Решение о выдаче патента РФ от 10.11.2015 по заявке №2014147119.

3. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Рогалева Е.В., Моисеев И.И.* Селективное окисление метана в синтез-газ: катализаторы на основе кобальта и никеля. // Доклады академии наук. 2015. Т. 461. № 4. С 426–432.

[MN-CE/$CE_XZR_{1-X}O_2$ + FEBETA] КОМПОЗИТНЫЙ КАТАЛИЗАТОР НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ

Мытарева А.И.*, Бокарев Д.А., Баева Г.Н., Белянкин А.Ю., Стахеев А.Ю.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Ленинский просп., 47; *e-mail: aim@ioc.ac.ru*

Ключевые слова: NH_3-СКВ NO_x, FeBeta, Mn-Ce/$Ce_xZr_{1-x}O_2$, композитный катализатор.

Ужесточение нормативов на содержание NO_x и продуктов неполного сгорания топлива (CO, углеводороды) в выхлопных газах автомобилей приводит к необходимости разработки новых высокоэффективных многокомпонентных каталитических систем. Решить эту проблему можно созданием комбинированных катализаторов на основе нескольких активных компонентов, выполняющих две и более каталитические задачи одновременно.

В работах [1,2] были предложены композитные системы состава [M/$Ce_xZr_{1-x}O_2$ + FeBeta] (где M = Mn, Mn-Ce). Основная идея заключалась в сочетании в едином блоке окислительной (M/$Ce_xZr_{1-x}O_2$) и восстановительной (FeBeta) функций. Было установлено, что механическое смешение FeBeta и M/$Ce_xZr_{1-x}O_2$ приводит к резкому увеличению низкотемпературной активности в реакции NH_3-СКВ NO_x (реакция 1).

$$2NO + 2NH_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \text{ – реакция } NH_3\text{-СКВ} \quad (1)$$

Исследование каталитических свойств индивидуальных компонентов, а также композитного катализатора на их основе позволило определить индивидуальный вклад каждого компонента и предложить «бифункциональный» механизм процесса СКВ NO_x, включающий в себя две основные стадии [1]:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \text{ – } \textit{окисление NO на M/}Ce_xZr_{1-x}O_2 \quad (2)$$

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \text{ – } \textit{быстрое СКВ на FeBeta} \quad (3)$$

Кроме того, было показано, что композитные системы, также обладают активностью в реакциях окисления сажи и аммиака [1,3], однако возможность одновременного протекания реакций окисления продуктов неполного сгорания топлива и NH_3-СКВ NO_x не была изучена. В ходе данной работы исследования каталитических свойств композитных систем велись по двум основным направле-

ниям: (1) одновременное удаление NO_x, CO и УВ; (2) изучение взаимного влияния процессов окисления и NH_3-СКВ.

Катализатор [Mn-Ce/$Ce_xZr_{1-x}O_2$ + FeBeta] был приготовлен механическим смешением Mn-Ce/$Ce_xZr_{1-x}O_2$ и FeBeta в объемном соотношении 3/1. Каталитические свойства компонентов и композитной системы на их основе исследовались в условиях NH_3-СКВ NO_x, приближенных к реальным условиям: 500 м.д. NO, 600 м.д. NH_3, 10 об.% O_2, 5 об.% CO_2, 200 м.д. CO, 500 м.д. C_4H_{10}, 6 об.% H_2O и N_2. Объемная скорость – 250 000 $ч^{-1}$.

Показано, что помимо эффективного восстановления NO_x, описанного ранее в работе [2], композитный катализатор [Mn-Ce/$Ce_xZr_{1-x}O_2$ + FeBeta] позволяет одновременно удалять из отходящих газов CO и несгоревшие углеводороды. Сравнение результатов каталитических тестов индивидуальных компонентов и композитной системы показало, что реакция восстановления оксидов азота протекает на FeBeta по «бифункциональному» механизму (реакции 3 и 4) за счет его высокой активности в быстром СКВ, в то время как эффективность окисления CO и УВ зависит только от окислительной способности Mn-Ce/$Ce_xZr_{1-x}O_2$. Оба процесса протекают на композитном катализаторе независимо друг от друга.

Полученные данные показали, что композитные катализаторы, объединяющие в едином блоке две и более каталитические функции, могут рассматриваться в качестве перспективных систем нейтрализации выхлопных газов дизельных двигателей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 15-03-07802 А).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Stakheev A.Yu., Baeva G.N., Bragina G.O., Teleguina N.S., Kustov A.L., Grill M., Thogersen J.R.* Integrated $DeNO_x$–DeSoot catalytic systems with improved low-temperature performance // Topics in Catalysis. 2013. Vol. 56. P. 427.

2. *Stakheev A.Yu., Mytareva A.I., Bokarev D.A., Baeva G.N., Krivoruchenko D.S., Kustov A.L., Grill M., Thøgersen J.R.* Combined catalytic systems for enhanced low-temperature NO_x abatement // Catalysis Today. 2015. Vol. 258, Part I. P. 183.

3. *Мытарева А.И., Бокарев Д.А., Баева Г.Н., Криворученко Д.С., Белянкин А.Ю., Стахеев А.Ю.* Композитные катализаторы процессов селективного каталитического восстановления NO_x и окисления остаточного NH_3 // Нефтехимия. 2016. № 3. В печати

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Ширяева Р.Н. , Нигматзянова А.И. , Лутфуллина Г.У.

Башкирский Государственный Университет , химический факультет, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32, e-mail: alsu_nigma21@mail.ru

Ключевые слова: нефть, присадки, лапрол.

Характерной особенностью современной нефтедобычи является увеличение в мировой структуре сырьевых ресурсов доли высоковязких и высокопарафинистых нефтей. Повышенное содержание парафиновых углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ приводят к осложнениям при добыче и транспортировке нефтей.

Для улучшения реологических свойств высоковязких нефтей используют различные методы воздействия: химические реагенты, ПАВ, депрессорные присадки[1-3].

Объектом исследования являлась нефть Усинского месторождения.

Нефть характеризуется высоким содержанием парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов.

Динамическую вязкость нефти и ее композиций определили на ротационном вискозиметре «Реотест -2» при скоростях сдвига от 3 до 1312 с $^{-1}$ в интервале температур 20-60 ^{0}С. В качестве модификаторов использовали неонол Афд -12, американскую присадку, лапрол 6000, сонпар в концетрациях 0,05-0,2% масс.

Таблица. Физико-химические характеристики

Показатели	
Плотность,кг/м^3	922,6
Групповой углеводородный состав, % масс:	
Парафино-нафтеновые	29,0
Ароматические	56,3
В том числе моноциклические	10,0
Бициклические	12,3
Полициклические	34,0
Смолы-бензольные	3,9
Смолы спиртобензольные	8,3
асфальтены	2,5

Установлено, что течение нефти и ее композиций является неньютоновским. При малых скоростях сдвига наблюдается повышение вязкости нефти и ее композиций, что связано с фазовым переходом асфальтеновых частиц, в результате которого возрастает вероятность их слипания в крупные агрегаты. При дальнейшем увеличении скорости сдвига образовавшиеся ассоциаты распадаются и вязкость системы падает до минимального значения. Оптимальная концентрация добавок составляет 0,05% масс. Максимальное снижение вязкости нефти достигается при использовании американской присадки и лапрола.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что наилучшими добавками для снижения вязкости нефти являются лапрол и американская присадка.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агаев С.Г., Березина З.Н., Хамин А.Н.* Парафиновые отложения в условиях добычи нефти и депрессорные присадки для ингибирования // журнал прикладной химии .-2006.-№8.-с. 1373-1378.

2. *Бондалетова А.В., Бондалетов В.Г., Сутягин В.М.* и др. Исследование модифицированных нефтеполимерных смол в качестве агентов,воздействующих на реологические свойства нефти // Ползуновский вестник.-2010.-№3.-с. 139-143.

3. *Ширяева Р.Н., Кудашева Ф.Х., Батырова Э.Д.* Влияние химических реагентов и ПАВ на реологические свойства нефтей Родинского и Баклановского месторождений // Химия и технология топлив и масел. – 2012. - № 5. – с. 23-25.

РАЗРАБОТКА ГИДРОФОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СБОРА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ

Пирзадаева Н.Н., Телемисова А.К.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», e-mail: nurai.pirzadaeva@gmail.com

Ключевые слова: сорбент, гидрофобные свойства, адсорбционная активность, нефтепродукты

Мировая практика по очистке воды от нефти и нефтепродуктов показала, что сорбционный метод является наиболее перспективным, также экономичным. Эффективность метода зависит от химического состава исходного материала (порошковой смеси, и.п), а также при подборе площадь адсорбционной поверхности играет ключевую роль. К преимуществам сорбционного метода, можно отнести возможность удаления загрязнений любой природы практически до любой остаточной концентрации, а также управляемость процессом.

Для производства сорбентов применяют разнообразное сырье, большой интерес представляет сорбенты, полученные из материала широкого спектра, то есть легкодоступные и дешевые.

В данной работе исследовали возможность получение сорбционных материалов на основе пористого шамотного легковеса, с удельной массой 0,4 г/см^3, полученный путём обжига при температуре 1300—1500 °С в печи. Данные исходные материалы просушивали в лабораторном сушильном шкафу при температуре 300°С в течение 1 часа, для удаления влаги. Перед тем как высушить и после сушки взвешивали образцы.

Таблица. Результаты образцов до сушки и после сушки

Образцы №	Исходная масса образца, $m_{исх}$; г	Масса после сушки на сушилке, $m_{суш}$; г	Масса после сушки на эксикаторе, $m_{экс}$; г
1	5,371	5,364	5,355
2	5,062	5,06	5,056
3	5,943	5,935	5,93
4	4,862	4,856	4,845
5	4,525	4,514	4,508
6	5,087	5,081	5,07
7	5,883	5,875	5,868
8	5,34	5,331	5,325
9	5,223	5,217	5,21

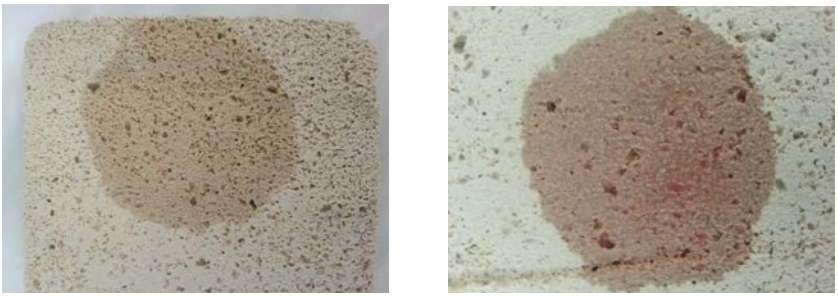


Рис. 1. Поглащение воды и масла

С помощью метода лежащей капли проверили исходные образцы на гидрофильность. Результаты показали абсолютную смачиваемость материала.

Из рис. 1 можно сделать вывод, что этот гидрофильный материал, который смачивается водой и маслом, можно выбрать для осуществления поставленной задачи, для сбора масла с поверхности воды, если он не будет смачиваться с водой. Это будет возможно, если материал будет гидрофобным.Таким образом, необходимо чтобы поверхность материала, включая поверхности его пор не смачивалась водой, поверхность его модифицировать или покрыть ее слоем гидрофобного материала. В качестве материала, для покрытие поверхности выбрали графит, который можно получить пиролизом из углеродо-содержащего масла.

Термическую обработку материала, то есть пиролиз, провели в электрической трубчатой печке при температуре 700°С-900°С с продолжительностью времени выдержки 20-60мин. После завершений эксперимента, образцы охлаждались до минимальной температуры в токе аргона.

При термическом распаде угольного вещества произошло конденсация циклов с образованием газовых фаз, обогащённых углеродом. Таким образом, конденсированный углесодержимость образовался при взаимодействии свободных ненасыщенных молекул.

В итоге получилили необходимый материал с гидрофобными свойствами, который можно посмотреть по рис 2.

Уникальность нового материала в том,что он смачивается маслом,а водой не смачивается.

Рис. 2. Снимок устойчивости воды

Чтобы посмотреть расположения углерода в шамоте, образовавшиеся в процессе термической обработки, был сделан снимок электронного микроскопа исходного образца (рис. 3) и снимки углеродных образцов при температуре 700°С-900°С (рис. 4,5).

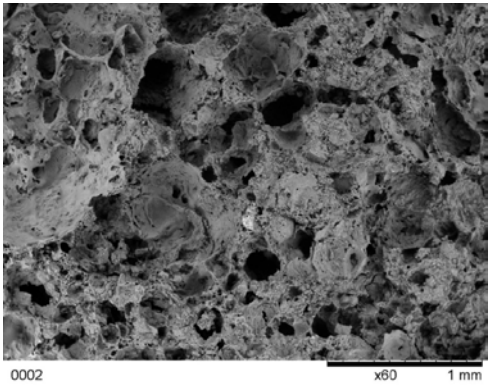


Рис. 3. Снимок исходного материала через электронный микроскоп

На рис. 4 *а,б* расположение углерода практический не видно, в связи с тем, что температура составляет 700°С. Так как температура была весьма не высоко, именно это и повлияло на то, что углеродо-содержащее масло не достаточно разложилось в образце.

По рисунку 5-а,б можно увидеть снимки углеродных наноструктур в разных размерах увеличений,образовавшихся после пиролиза при температуре 900°С с временем выдержки 40 минут.

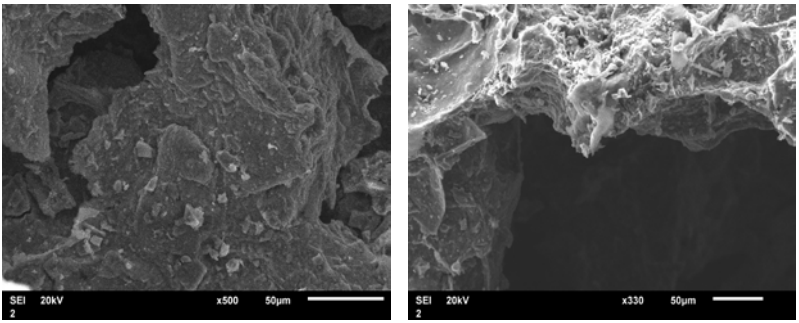


Рис. 4 (а,б) Изображение углеродного материала при температуре 700°С

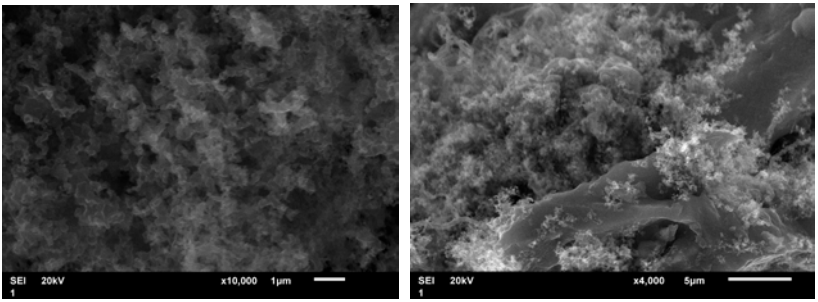


Рис. 5 (а,б) Расположение углерода в порах

Таким образом, данные снимки показывают, что при достаточно высокой температуре образуются углеродные волокнистые структуры, при разложений углеродо-содержащего мала в образце.Этим можно сказать, что при пиролизе, достаточно при высокой температуре, образовалась достаточно насыщенное разложение углерода как на внешней поверхности, так и внутренний поверхности образца. Эти наноструктуры достаточно расположены как по поверхности так и по полному объему пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Получение пористых углеродных материалов на основе нефтяного пека и сажи», P.V. Kugatov, B.S. Zhirnov, Башкирский химический журнал. 2011. 81 стр.

2. «Сорбционные материалы и их применение при очистке сточных и природных вод от нефтепродуктов», Н.А.Согабайда, вып.52 , 2011г. 1-2 стр.

3. *Телемисова А.К.* «Сорбционные материалы и их применение для очистки сточных вод от нефтепродуктов» // Москва, Астана ,2015 г.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Подгорбунских Е.М.[1], Юдина Н.В.[2], Бычков А.Л.[1], Ломовский О.И.[1]

[1]*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,*
630128, Россия, г. Новосибирск, Кутателадзе, 18;

[2]*Институт химии нефти СО РАН,*
634055, Россия, г. Томск, проспект Академический, 4;
e-mail: podgorbunskikh@bk.ru

Ключевые слова: механохимия, лигноцеллюлозное сырье, гелеобразующие системы, повышение нефтеотдачи.

Россия занимает одно из ведущих мест в мире по добыче и экспорту сырой нефти и нефтепродуктов. Однако эффективность извлечения нефти традиционными методами добычи считается низкой так, как около половины запасов нефти остается не извлеченными [1].

Доля трудноизвлекаемых запасов нефти постоянно растет и достигает 60-67 %. Для эффективного освоения трудноизвлекаемых запасов нефти и увеличения ее добычи необходимо создание и развитие новых комплексных методов увеличения нефтеотдачи: тепловых, газовых, химических, гидродинамических, комбинированных методов воздействие на пласт, увеличивающих охват пласта заводнением. Применение химических методов для увеличения дебита скважин обладает повышенным потенциалом и возможностью увеличения нефтеотдачи пластов на 25-35%.

Гелеобразующие составы (водные растворы полимеров) используются в процессе добычи нефти для гидроизоляции участков пласта и перераспределения фильтрационных потоков. В приповерхностных условиях они являются легко закачиваемой жидкостью, а в пласте превращаются в гель. Гелеобразование происходит под действием тепловой энергии введенного теплоносителя, без сшивающих агентов [1, 2].

Одним из преимуществ применения биополимерных гелеобразующих систем является экологическая безопасность реагентов, что позволяет широкое использование гель-технологий для увели-

чения нефтеотдачи на месторождениях России и, в частности, на территории Западной Сибири.

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к получению полимерных гелеобразующих систем из природных полисахаридов. Перевод углеводородов в ценные продукты для применения в нефтедобыче при помощи методов механохимии и механохимической обработки получает широкое распространение.

Известно, что институтом Химии нефти (г. Томск) разработана полимерная гелеобразующая композиция МЕТКА® на основе простых эфиров целлюлозы и карбамида, использующаяся для селективного ограничения водопритока из промытых пластов.

Цель разрабатываемой механохимической технологии заключается в получение комплексов на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с полисахаридами и полифенолами лигноцеллюлозного сырья, которую получают из отходов сельскохозяйственной и деревоперерабатывающей промышленностей при помощи механохимии. Данный подход значительно удешевляет производство гелеобразующих комплексов и повышает экологичность их применения.

Твердофазный метод получения комплексов карбоксиметилцеллюлозы заключается в механохимической обработке растительного сырья (соломы пшеницы, рисовой лузги, биомассы тростника и целлюлозы, полученной из сосны) с монохлоруксусной кислотой в специальных мельницах-активаторах (планетарного и центробежного типа, ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) с последующим дозреванием порошка в присутствии раствора гидроксида натрия [3].

Основной характеристикой гелеобразующих систем для увеличения нефтеотдачи является вязкость раствора. Измерение вязкости проводилось на ротационном вискозиметре Brookerfield DV-III Ultra (ИХН СО РАН, Томск).

Показано, что вязкость полученных механохимическим способом гелеобразующих систем зависит от содержания основных компонентов растительного сырья. Присутствие неорганических соединений таких, как диоксид кремния определяет характер поведения раствора. Рисовая лузга содержит до 20 % диоксида кремния, что приводит к повышению вязкости при взаимодействии с гидроксидом натри при пониженных температурах с последующим снижением при нормальной температуре.

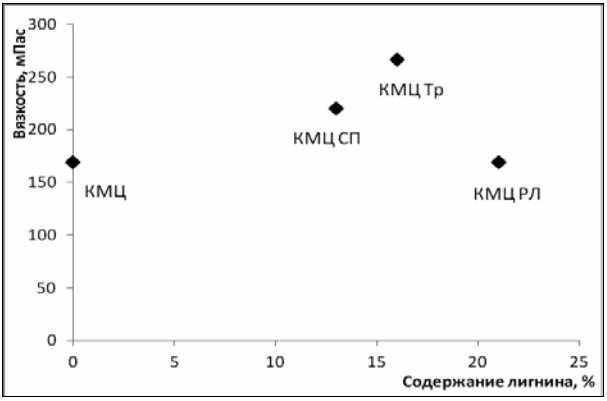


Рис. 1. Зависимость вязкости 2-% раствора гелеобразующей системы от содержания лигнина. КМЦ – полученная из сосны, КМЦ СП – полученная из соломы пшеницы, КМЦ Тр – полученная из тростника, КМЦ РЛ – полученная из рисовой лузги

Таким образом, присутствие лигнина и неорганической составляющей приводит к дополнительному связыванию карбоксильных групп и, как следствие, к изменению вязкости растворов в зависимости от содержания основных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А.* Физико-химические методы увеличения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений (обзор) // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 10. С. 1034–1052.

2. *Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А.* Термообратимые полимерные гели для увеличения нефтеотдачи // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. С. 127-136.

3. Пат. 2155191 Российская Федерация, МПК[7] C08B11/12, C08B15/04. Способ получения карбоксиметилцеллюлозы / Ломовский О.И., Фадеев Е.И.; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела и механохимии. опубл. 27.08.00. – 3 с.

РАЗДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА МОНОЛИТНЫХ КОЛОНКАХ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Курганов А.А., Ширяева В.Е., Королев А.А., Канатьева А.Ю., Попова Т.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)
119991, Москва, Ленинский проспект 29; e-mail: popova@ips.ac.ru

Ключевые слова: монолитные капиллярные колонки, фактор удерживания, аналитическое использование.

Получение возможно более полного разделения исследуемой пробы- одна из важных задач хроматографического разделения. Наряду с классическими полыми капиллярными колонками в последние годы более перспективным представляется развитие монолитных капиллярных колонок, получаемых синтезированием сорбента непосредственно в капилляре. В наших публикациях представлены результаты исследований: влияния условий синтеза на пористость и проницаемость, на эффективность и разрешающую способность полученных монолитных колонок, влияния времени полимеризации монолита, влияния температуры синтеза и состава полимеризационной смеси [1-3]. Немаловажным вопросом было использование полученных колонок в аналитике для разделения смесей, содержащих соединения различных классов. Одной из актуальных задач является определение кислородсодержащих и ароматических соединений в продуктах синтеза. Нами было исследовано несколько модельных смесей, содержащих эфиры, кетоны, циклические углеводороды, ароматические углеводороды и другие соединения на высокоэффективной слабополярной монолитной колонке на основе дивинилбензола.

Таблица. Фактор удерживания сорбатов k’ на монолитных капиллярных колонках на основе дивинилбензола (газ-носитель – CO_2)

№ п/п	Сорбат	$T_{кип.}$ °C	k' – фактор удерживания
Смесь № 1 (время удерживания метана 9,7 сек)			
1.	Ацетон	58,08	5,85
2.	Этилацетат	77,15	10,13
3.	Метилэтилкетон	79,6	11,42
4.	Циклогексан	80,74	16,99
5.	Метилпропилбензол	102,0	20,42
6.	Бензол	80,1	21,36
7.	Метилциклогексан	101,0	25,55
8.	Бутилацетат	125,1	38,40
9.	Толуол	110,8	41,83
10.	Этилбензол	136,2	73,85
11.	П-ксилол	138,5	78,00
12.	М-ксилол	139,3	80,08
13.	О-ксилол	144,0	95,47
Смесь № 2 (время удерживания метана – 10 сек)			
1.	Ацетон	58,8	5,68
2.	Метилацетат	57	6,23
3.	Этилацетат	77,15	10,38
4.	Метилэтилкетон	79,6	11,36
5.	Циклогексан	80,74	16,72
6.	Метилпропилкетон	102	19,72
7.	Пропилацетат	101,8	20,19
8.	Метилциклогексан	101	24,58
9.	Бутилацетат	125,1	37,55

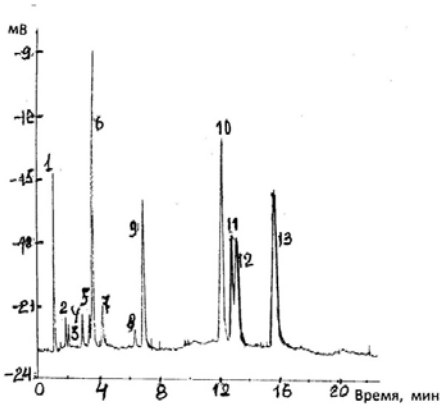


Рис. 1. Разделение тестовой смеси на монолитной колонке на основе дивинилбензола. Условия анализа: длина капилляра -45,9 см, внутренний диаметр -50 мкм, газ-носитель –CO_2 , давление на входе в колонку- 75,7 атм., температура на входе в колонку-80° С. Порядок элюирования сорбатов смеси № 1 представлен в таблице

Как видно из рис. 1 и приведенных в таблице (смесь № 1) величин фактора удерживания k' наблюдается практически полное разделение трудно разделимых сорбатов – этилбензола и м-п—ксилолов. Быстрое разделение наблюдается при анализе смеси № 2, менее семи минут.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Королев А.А., Попова Т.П., Ширяева В.Е., Козин А.В., Курганов А.А.*// Журн. Физ. Химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 552-557.

2. *Козин А.В., Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.*// Журн. Физ. Химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 512-520.

3. *Козин А.В., Королев А.А., Ширяева В.Е., Попова Т.П., Курганов А.А.*// Журн. Физ. Химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 344-350.

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ЦИКЛОГЕКСАНОН, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ *N*-ГИДРОКСИФТАЛИМИДОМ

Пуркарьян К.А., Кошель Г.Н., Курганова Е.А., Чалова М.Е.

Ярославский государственный технический университет,
150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88
e-mail: koshelgn@ystu.ru

Ключевые слова: аэробное окисление, циклогексанол, циклогексанон, N-гидроксифталимид, ацетат кобальта (II).

Циклогексанон (Ц-он), являясь крупнотоннажным продуктом органического и нефтехимического синтеза, широко применяется в производстве полиамидных пластмасс, синтетических волокон, биологически активных препаратов. Масштабы производства Ц-она ежегодно возрастают. В промышленности Ц-он в основном получают каталитическим дегидрированием циклогексанола (Ц-ола) при температуре 400-450 °С. Несмотря на достаточно высокую селективность образования циклогексанона (80 %), этот процесс сопровождается образованием большого количества побочных продуктов, смол и полимеров, что приводит к быстрой дезактивации катализатора.

Альтернативой указанному выше способу получения Ц-она может стать жидкофазное окисление Ц-ола. Существенным преимуществом этого метода получения циклогексанона является снижение температуры (до 80-100 °С) и повышение селективности образования Ц-она (более 95 %). В то же время относительно невысокая конверсия Ц-ола сдерживает дальнейшую реализацию этого метода получения циклогексанона. Повысить эффективность процесса окисления Ц-ола в Ц-он можно за счет проведения этого процесса в присутствии фталимидных катализаторов. Настоящая работа посвящена изучению ряда закономерностей этого метода получения циклогексанона.

Аэробное окисление Ц-ола до Ц-она проводили в отсутствии растворителей, в интервале температур 90-120 °С, в течение 0,5-1,5 часа с использованием N-гидроксифталимида (N-ГФИ). Этот катализатор может быть легко получен на основе доступного сырья, обладает низкой стоимостью и высокой эффективностью в

процессах окисления различных углеводородов. Установлено, что при увеличении концентрации N-ГФИ наблюдается прямолинейная зависимость скорости окисления Ц-ола от концентрации N-ГФИ. При этом N-ГФИ не теряет своей каталитической активности при повторном использовании. Таким образом, с большой степенью вероятно можно утверждать, что в процессе аэробного окисления Ц-ола до Ц-она N-ГФИ выступает в качестве катализатора.

Наибольшего содержания Ц-она (30-32 %) в продуктах окисления удается достичь при температуре 100 °С за 1 час реакции. Снижение температуры до 90 °С или ее повышение до 120 °С не дает положительных результатов. При окислении Ц-ола воздухом в металлическом реакторе на установке типа «УОСУГ» под давлением 5 атм при температуре 100 °С содержание циклогексанона в продуктах окисления составило 23 % при селективности его образования 98 %.

Интенсифицировать процесс окисления Ц-ола удалось при использовании комплексного катализатора, содержащего N-ГФИ совместно с солями Co (II). Исследование влияния добавок солей Co (II), Mn (II) к N-ГФИ на окисление Ц-ола показало, что совместное использование N-ГФИ и стеарата или ацетата Co (II) позволяет повысить конверсию Ц-ола до 45-50 % при селективности образования Ц-она около 95-98 %.

Данный метод получения циклогексанона может представлять интерес для специалистов, работающих в области синтеза капролактама.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СУЛЬФИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОДЕАЗОТИРОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ NI_6-$PW_{12}(S)/AL_2O_3(ME)$

Роганов А.А., Травников А.Е., Моисеев А.В., Максимов Н.М., Томина Н. Н.

Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет», e-mail: andrrog21@gmail.com

Ключевые слова: гидроочистка, гидродеазотирование, модифицирование, сульфидный катализатор, катализ.

В настоящее время процесс гидроочистки является одним из главных на нефтеперерабатывающем заводе. Важность этого процесса все более увеличивается с ужесточением требований нормативно-технической документации. К тому же, с каждым годом качество нефтей закономерно ухудшается, нефти становятся тяжелее, в них увеличивается содержание S, N, O и металлов. Тяжелей всего гидрогенолизу подвергаются азотсодержащие соединения. В данной ситуации очевидной становится необходимость создания нового катализатора, который будет обеспечивать высокую гидродеазотирующую способность.

Нами была синтезирована серия никельмолибденовых катализаторов гидроочистки, модифицированных металлами побочной подгруппы 4 периода, такими как Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

Носитель катализатора, Al_2O_3, был приготовлен из переосажденной гидроокиси AlOOH, которую пептизировали HNO_3 (pH=3) и добавляли 30% триэтиленгликоля для регулирования пористой структуры. Получающийся псевдогель гидроксида алюминия формовали через фильеру и получали экструдаты, сушили их при температурах 60, 80, 110^{0}C по 2 ч, далее продолжали нагрев со скоростью 1 ^{0}C/мин до 550^{0}C и прокаливали в течение 2 ч. Экструдаты измельчали до фракции 0,25-0,50 мм.

Для модифицирования носителя были синтезированы цитраты указанных выше модификаторов. Модифицирование оксида алюминия проводилось путем пропитки растворами цитратов по влагоемкости с последующими сушкой и прокаливанием в условиях, описанных выше.

Катализаторы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости совместным раствором соединений W и Ni. Применялись следующие соединения активных компонентов: фосфорновольфрамовая кислота (х.ч.), карбонат никеля (ч.д.а.), комлексообразователь – лимонная кислота. Сушку приготовленных катализаторов проводили по 2 ч при температурах 60, 80, 110ºС. Для определения содержания оксидов металлов и показателей пористой структуры часть приготовленных катализаторов прокаливали при 550ºС в течение 2 ч.

Сульфидирование катализаторов проводилось непосредственно в реакторе гидрогенизационной микропроточной установки. Высушенные оксидные предшественники катализаторов помещали в реактор, где проводили сульфидирование в токе H_2S/H_2 = 70/30 % об. под давлением 0,11 МПа в течение 2 ч при температуре 500ºС.

Для сульфидных форм катализаторов выполнено измерение их каталитической активности на модельных смесях, содержащих пиридин, хинолин и акридин (суммарно 1200 ppm в расчете на азот) в толуоле. Исследования проводили на микропроточной установке при следующих условиях: температуры – 240 и 280°С, скорость подачи сырья – 10 мл/ч, загрузка катализатора – 0,300 г, давление водорода – 3,0 МПа. Идентификация продуктов превращения проведена с использованием газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на масс-спектрометре «GCMC-QP2010 Ultra».

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ, ОБРАБОТАННОЙ ПРИСАДКОЙ И МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Рыжова Н.С., Лоскутова Ю.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина 30,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, 634021, Россия, г.Томск, проспект Академический, 4, Факс: (3822) 491-457; e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

Ключевые слова: нефть, присадки, магнитное поле, комплексная обработка, осадкообразование.

В процессе добычи и транспортировки нефти под действием внешних факторов (температура, давление, газовый фактор) на поверхности оборудования происходит формирование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Для введения в эксплуатацию новых месторождений, нефти которых характеризуются высокими температурами застывания за счет повышенного содержания твердых парафиновых углеводородов, требует применение новых комплексных технологий, в том числе с применением физических полей и высокоэффективных присадок.

В легкой маловязкой нефти Ондатрового месторождения (Томская область) отсутствуют асфальтены и содержится 1,5 % мас. смол. Однако повышенное содержание парафинов (6 %мас.) и высокая температура застывания приводят к резкому возрастанию вязкости с понижением температуры, что вызывает проблемы при транспорте.

Целью исследования являлось исследование особенностей кинетики осадкообразования высокопарафинистой нефти Ондатрового месторождения после обработки постоянным магнитным полем и присадкой комплексного действия.

Кинетику осадкообразования нефтяных отложений изучали методом «холодного стержня» в динамическом режиме при температуре поверхность/нефть – 0/25 °С. Осадки выделяли из охлажденной и термостатированной (1 ч при 0 °С) нефти. В качестве добавки использовали присадку D04 (концентрация в нефти 0,05 %мас.). Магнитную обработку (МО) проводили в проточном режиме при

комнатной температуре на устройстве МАЖ (индукция 0,4-0,6 Т), магнитная система которого состоит из 6 кольцевых постоянных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B.

В исходной нефти 50 % осадка формируется в течение первых 30 минут, что составляет порядка 1,1 % от массы образца (таблица). Обработка нефти присадкой приводит к снижению количества осадка более чем в 10 раз.

В течение 10 мин после МО количество АСПО снижается всего на 9 %мас., в дальнейшем эффективность МО возрастает до 18 %мас. Добавка в магнитообработанную нефть присадки D04 в течение 15 мин нивелирует воздействие МО. Далее в течение 30-60 мин наблюдается значительный рост интенсивности осадкообразования. Динамика осадкообразования в обработанной присадкой нефти с последующей МО, напротив, в течение 15 мин близка к динамике образования осадка в магнитообработанной нефти. После чего в течение 30-60 мин интенсивность образования АСПО снижается.

Согласно данным микроскопии в структуре исходного осадка присутствуют мелкие сферические образования. После добавки D04 или МО в структуре осадка формируются парафиновые агрегаты пластинчатой структуры размером 20–25 мкм. С увеличением периода отбора образца изменяется структура агрегатов, переходя из четко выраженной пластинчатой дендритной в смешанную дендритно-сферолитную. При дальнейшем увеличении времени до 60 минут в осадке происходит рост числа и размеров структур кристаллитов, как сферической, так и дендритной формы. Осадок нефти после комплексной обработки также имеет сложную структуру, в которой присутствуют сферические и пластинчатые агрегаты.

Таблица. Изменение во времени количества АСПО в нефти после различных видов воздействия

Образец нефти	Изменение количества АСПО во времени, г / 100г				
	5 мин	10 мин	15 мин	30 мин	60 мин
исх	0,59	0,69	0,87	1,1	2,1
D04	0,05	0,06	0,07	0,1	0,25
МО	0,54	0,63	0,71	1,0	1,74
МО+D04	0,06	0,07	0,08	0,2	0,54
D04+МО	0,50	0,55	0,65	0,7	0,80

Так как присадка является реагентом комплексного действия, было изучено влияние D04 на температуру застывания нефти. Установлено, что добавка в нефть присадки D04 позволяет понизить температуру застывания Тз на 6,8 °С. При обработке ондатровой нефти магнитным полем и при комплексной обработке наблюдается незначительными изменениями Тз на 2–3 °С.

Таким образом, совместная обработка магнитным полем и присадкой не приводит к дополнительному снижению, как количества образующегося нефтяного осадка, так и температуры застывания высокопарафинистой нефти Ондатрового месторождения.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРПАРАФИНОВ С ПОЛИСУЛЬФИДАМИ НАТРИЯ

Спиричев С.А., Эйсфельд К.Ю., Леденев С.М.

Волгоградский государственный технический университет
400131, Волгоград, пр. им. Ленина, 28, e-mail: ledenev@vstu.ru

Ключевые слова: хлорпарафины, полисульфиды натрия, присадки к смазочным материалам.

Высокие эксплуатационные свойства смазочных материалов в настоящее время могут быть обеспечены, как правило, за счет использования высокоэффективных присадок. Для улучшения трибологических свойств масел в качестве присадок к смазочным материалам, как в зарубежной, так и отечественной практике, могут быть использованы хлор- и серосодержащие органические соединения различных состава и структуры [1].

С целью расширения ассортимента отечественных присадок к смазочным материалам авторами проведены исследования реакции взаимодействия хлорпарафинов с сульфидами натрия. В качестве сырья был использован хлорпарафин марки ХП-250, представляющий собой маслянистую жидкость от светло-желтого цвета плотностью 0,960-1,020 г/см^3 и массовой долей хлора 24-29%. В качестве сульфидирующих агентов применяли насыщенный водный раствор сульфида натрия и спиртовые растворы полисульфидов натрия (Na_2S_X где x = 2÷5), полученные по методике [2].

В результате проведенных исследований было установлено, что взаимодействие хлорпарафина с насыщенным водным раствором сульфида натрия при 80 – 90 ^oC и интенсивном перемешивании в течение 6 часов не приводит к получению серосодержащего продукта. Процесс взаимодействия хлорпарафина с полисульфидами натрия проводили при интенсивном перемешивании в течение 4 -6 часов при температуре кипения этилового спирта. После выделения из реакционной массы полученный продукт представляет собой вязкую массу от светлого до темно-желтого цвета плотностью 1,130 г/см^3 с содержанием химически связанной серы 22–27 % масс.

Таким образом, установлено, что сульфидирование хлорпарафинов полисульфидами натрия приводит к получению высокосер-

нистых продуктов, которые могут быть использованы в качестве присадок, улучшающих трибологические свойства смазочных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кулиев А.М.* // Химия и технология присадок к маслам и топливам. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.

2. *Markov, P.A.* New Preparative Syntesis of Dialkyl Disulphides / P. Markov, C. Roumian // Arbeitsvorschrifter and Mebergebnisse / University of Sofia. – Bulgaria, 2010. – P. 1030-1038.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ ОКСИГЕНАТА – ЗОЛЬКЕТАЛЯ

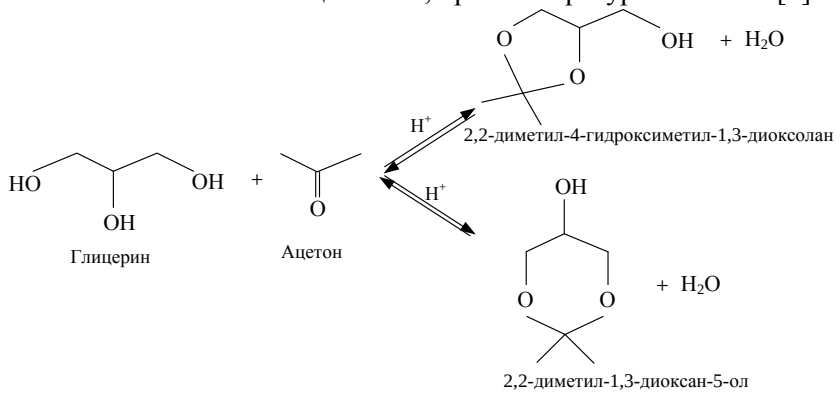
Терехов А.В., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н.

Институт нефтехимического синтеза им А.В.Топчиева РАН, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Ключевые слова: оксигенат, золькеталь, топливо, экстракция.

Золькеталь (ЗК) – смесь изомеров 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана и 2,2-диметил-1,3-диоксан-5-ола, является современной альтернативой традиционным высоко-октановым добавкам к топливу [1]. Он обладает высоким октановым числом (98), и при этом малотоксичен (4 класс опасности).

Золькеталь получают реакцией глицерина с ацетоном, как правило, на гетерогенных катализаторах, преимущественно на катионообменных смолах или цеолитах, при температурах 20-60°С [2].



Достоинством этого процесса является использование биоглицерина – природного возобновляемого сырья, являющего побочным продуктом при производстве биодизеля.

Процесс кетализации является равновесным, и для увеличения выхода целевого продукта используется 5-20 кратный мольный избыток ацетона. Увеличение избытка ацетона с 5 до 20 моль на 1 моль глицерина приводит к увеличению его конверсии с 84,5% до 91,0%.

Как правило, золькеталь из реакционной массы выделяют методом ректификации: в начале отгоняют ацетон и воду, а затем под

вакуумом – залькеталь. Полученный таким образом ЗК (чистотой не менее 99% масс.), может добавляться к низкооктановым бензинам в количестве до 7,4% масс. При этом октановое число топлива повышается на 2-3 пункта [3].

Выделение золькеталя из продуктов реакции методом ректификация является достаточно энергоемким процессом, что существенно влияет на его себестоимость. Альтернативным способом выделения ЗК может стать экстракция.

Нами были изучены параметры экстракции золькеталя из реакционной массы бензином и его компонентами. В качестве экстрагентов использовались вещества, имитирующие компоненты моторных топлив:

- толуол;
- гексан;
- гексен-1,
- смеси толуола, гексана и гексена-1;
- бензин марки АИ-92.

Понятно, что перед экстракцией из реакционной массы отгоняли ацетон.

Исследования показали, что наилучшей экстракционной способностью по отношению к золькеталю обладают ароматические соединения. Однако, при превышении концентрации ЗК в толуоле выше 25% масс. значительно увеличивается содержание в экстракте воды и глицерина (свыше 1 и 5% масс. соответственно).

Гексан практически не экстрагирует золькеталь из водно-глицеринового раствора. Использование в качестве экстрагента смеси толуола с гексаном, приводит к снижению концентрации золькеталя в экстракте. При этом показано, что снижение экстакционной способности смеси пропорционально содержанию гексана в ней.

При экстракции гексеном-1 максимальное содержание золькеталя в экстракте составляет 7% масс. При этом добавление гексена-1 в смесь толуола и гексана (при сохранении в исходной смеси постоянной концентрации ароматического соединения 16 % масс.) не влияет на содержание ЗК в экстракте (2,6 % масс.).

Сделан вывод о том, что экстракционная способность топлив зависит от концентрации ароматических компонентов, допустимое

содержание которых в бензинах ограничено величиной 42% об. Исследования по экстракции золькеталя бензином марки АИ-92 подтвердили полученные данные.

Показано, что при содержании в бензине 25-30 % масс. ароматических углеводородов возможно получить 3-5% масс ЗК в экстракте. При этом полученный экстракт будет представлять собой товарный бензин, содержащий необходимую концентрацию октанповышающего оксигената.

Разработана технологическая схема получения высокооктановых моторных топлив, включающая в себя реактор синтеза золькеталя, одну ректификационную колонну для отгонки ацетона и ящичный четырехступенчатый смесительно-отстойный экстрактор.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mota C.J.A., Silva C.X.A, Rosenbach N.* etc. Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/aceton ketal (solketal) in gasolines / Energy Fuels, 2010, 24, 2733-2736.

2. *Дмитриев Г.С., Терехов А.В., Хаджиев С.Н., Занавескин Л.Н.* Особенности синтеза золькеталя на катионообменной смоле КУ-2-8 / Журнал прикладной химии, 2016, том 89, вып.1, с.50-55.

3. Claudio J.A. Mota, Carolina X.A. da Silva, Nilton Rosenbach, Jr., Jair Costa, Flávia da Silva/ Cidade Universitária CT Bloco A, 21941-909, Rio de Janeiro, Brazil.

ОКИСЛЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ЛИГНИНА ОСИНЫ В АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И ИХ ОЧИСТКА ГИДРОСУЛЬФИТНЫМ МЕТОДОМ

Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В., Тарабанько В.Е.

Институт химии и химической технологии СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия),
e-mail: veta@icct.ru

Ключевые слова: ароматические альдегиды, биобутанол, ферментативный лигнин, экстракция, ванилин-гидросульфитное производное.

Биосинтез бутанола (биобутанола) из древесины осины является одним из решений глобальной задачи по производству моторного топлива из возобновляемого сырья. Основным из отходов производства биобутанола является ферментативный лигнин (ФЛ). Каталитическое окисление лигносодержащего сырья приводит к получению ароматических альдегидов.

Важным этапом получения ароматических альдегидов является их очистка, включающая перевод целевых альдегидов в кристаллические гидросульфитные производные с дальнейшим растворением в воде и осаждением. Существующая патентная литература, в которой гидросульфитирование ванилина применяется для его очистки [1, 2], не содержит решений, позволяющих улучшить процесс, описанный в [3, 4].

Целью настоящей работы является исследование каталитического окисления ферментативного лигнина, отхода производства биобутанола из осиновой древесины, кислородом в щелочной среде, а также оптимизация процессов очистки ванилина гидросульфитным методом.

Суммарные выходы ванилина и сиреневого альдегида при окислении ФЛ осины достигают 15 – 16 масс. % в расчете на лигнин, что практически вдвое ниже по сравнению с максимальными результатами по окислению осиновой древесины кислородом, но совпадает с лучшими результатами окисления лигносульфонатов нитробензолом [5].

Таким образом, ферментативный лигнин, отход переработки древесины в биобутанол, является концентрированным, неконден-

сированным перспективным технологическим сырьем для получения ванилина и сиреневого альдегида.

В настоящей работе изучено влияние начальных концентраций ванилина и гидросульфита натрия ($NaHSO_3$), а также ионной силы раствора на равновесие реэкстракции ванилина в виде гидросульфитного производного в системе октанол – вода. Установлено, что в области насыщенных концентраций $NaHSO_3$ ванилин-гидросульфитное производное (ВГП) выпадает в осадок, и наблюдаемый коэффициент распределения ванилина из органической фазы в водную и твердую достигает значений 200 – 250. Это на порядок увеличивает эффективность извлечения ванилина из органической фазы и сокращает расходы реагентов [6].

Результаты показывают, что значительное влияние на равновесие (1) оказывает ионная сила, создаваемая ионами Na^+ и HSO_3^-.

$$Ar\text{-}CHO_{org} + NaHSO_{3\,aq} = Ar\text{-}CH(OH)SO_3Na_{aq} \quad (1)$$

Для полного исключения расхода реагентов на разложение ВГП и регенерацию $NaHSO_3$ разложение ванилин-гидросульфитного производного проводили путем его гидролиза и отгонки SO_2 из растворов с парами воды при повышенных температурах.

Установлено, что такой подход позволяет практически полностью разложить ВГП без добавок кислот при температурах 120 – 150 ºС.

Для оценки влияния количества отогнанного с парами воды сернистого ангидрида на массу ванилина, выделяемого при разложении бисульфитного производного, изучена экстракция ванилина из модельных растворов сульфит-гидросульфит натрия заданного состава.

Следует отметить, что растворимость ванилина даже в чистом растворе сульфита натрия, не содержащем бисульфит-ионов, намного превышает его растворимость в воде. Очевидно, это объясняется достаточно высокой кислотностью ванилина и протеканием реакции

$$Na_2SO_3 + 2HO\text{-}Ar\text{-}CHO = NaO\text{-}Ar\text{-}CHO + HO\text{-}Ar\text{-}CH(OH)SO_3Na \quad (2)$$

с образованием ванилата натрия и ванилин-бисульфитного производного, что осложняет выделение ванилина из бисульфитных растворов, хотя степень его экстракции, например, хлороформом, может достигать 90 %.

Таким образом, полученные результаты позволяют полностью исключить расход кислоты и щелочи на стадиях разложения ванилин-гидросульфитного производного и на порядок повысить эффективность реэкстракции ванилина из органической фазы растворами гидросульфита натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тарабанько В.Е., Коропачинская Н.В.* Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 5-25.

2. *Major F.W., Nicolle F.M.A.* Vanillin Recovery Process. US Pat. 4021493. 1977.

3. *Marshall H.B., Vincent D.L.* Production of syringaldehyde from hardwood waste pulping liquors. US Pat. 4075248. 1978.

4. *Камалдина О.Д., Массов Я.А.* Получение ванилина из лигносульфонатов. М.: ЦБТИ ЦИНИС, 1959. 38 с.

5. *Массов Я.А.* Факторы, влияющие на бисульфитацию ванилина в процессе экстракции. В.: Сб. тр. ВНИИГС, 1959. Т. VII. С. 157-162.

6. *Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л.* Исследование экстракции ванилина монооктиламином и трибутилфосфатом // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 89-94.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Шандыбина А.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 30, Россия; e-mail: http://tpu.ru/

Ключевые слова: ЛАБС (линейные алкилбензосульфонат), сульфирование, ЛАБ (линейные алкилбензолы), цветность, несульфированный остаток.

Линейные алкилбензосульфонаты (ЛАБС) представляют собой химические вещества с насыщенной углеводородной цепью из 10–13 атомов углерода, связанных с одной или сульфогруппами. Эти вещества является одним из распространенных анионов, используемых для производства синтетических моющих средств. Сырьем для производства ЛАБС является алкилбензосульфокислота (АБСК), которую получают на ООО «КИНЕФ» в результате протекания следующих стадий: 1) дегидрирование парафинов с получением олефиновна Pt-катализаторе; 2) алкилирование бензола олефинами с получением линейных алкилбензолов (ЛАБ). Процесс проводится с использованием HF-катализатора, который подвергают регенерациив аппарате колонного типа; 3) сульфирование ЛАБ с получением АБСК [1].

Высокий спрос на АБСК хорошего качества (содержание алкилбензолсульфокислоты не менее 96 % мас, содержание несульфированных соединений не более 2% мас.) диктуют жесткие требования к контролю качества не только готовой продукции, но и состава перерабатываемого сырья, который определяет оптимальные режимы проведения каждой из стадий комплексного производства.

Сырьем для производства ЛАБС является алкилбензосульфокислота (АБСК), которую получают в результате протекания следующих стадий: 1) дегидрирование парафинов с получением олефинов на Pt-катализаторе; 2) алкилирование бензола олефинами с получением линейных алкилбензолов (ЛАБ). Процесс проводится с использованием HF-катализатора, который подвергают регенерации в аппарате колонного типа; 3) сульфирование ЛАБ с получением АБСК. ЛАБ сам по себе не является поверхностно-активным

веществом, поэтому его подвергают сульфированию присоединению молекулы серного ангидрида SO_3, в результате чего получается АБСК-алкилбензолсульфокислота .

Сульфирование возможно производить концентрированной серной кислотой, олеумом или серным ангидридом SO_3. Однако при сульфировании серной кислотой, в результате разбавления образовавшейся по реакции водой, она теряет свойства сульфоагента, что вынуждает вводить большое количество кислоты, необходимой для реакции. Эти недостатки можно устранить, если для сульфирования использовать серный ангидрид SO_3.Наибольший интерес представляет процесс сульфирования, так как он определяет высокое качество АБСК. Высокий спрос на АБСК определяется содержанием алкилбензолсульфокислоты не менее 96 % мас, содержание несульфированных соединений не более 2% мас.

Непредельные соединения также являются источником несульфированных (эфиры и спирты) соединений в АБСК. Повышение доли несульфированных соединений в АБСК (за счет чего снижаются товарные свойства продукта) – одна из важнейших насущных проблем производства, требующая решения. Анализ экспериментальных данных показал, что увеличение расхода серы в реактор сульфирования не всегда приводит к снижению количества несульфированных соединений, но в то же время приводит к увеличению содержания в системе серной кислоты.

С ростом концентрации диолефинов в реакционной смеси на входе в реактор алкилирования образуется больше непредельных ЛАБ, что способствует протеканию нецелевых реакций сульфирования в боковую цепь и, следовательно, повышению содержания несульфированных соединений в АБСК [2].

С целью определения природы (причины) образования несульфированных соединений в растворе ЛАБСК необходимо выделить из объема сульфокислоты несульфируемый остаток (далее остаток) в чистом виде. Полученный остаток направили на ИК-спектроскопию с целью дальнейшей идентификации характеристических полос поглощения полученных спектров, по полученным полосам поглощения определили природу соединений остатка.

Важной качественной характеристикой является цвет АБСК, которая показывает степень сульфирования.

Основной проблемой является ухудшение показателя цветности получаемой АБСК с течением времени (кислота темнеет в течение нескольких часов/недель), что неблагоприятно сказывается на возможности коммерциализации продукта.

Цветность получаемой АБСК ухудшается с течением времени (кислота темнеет в течение нескольких часов/недель), что также неблагоприятно сказывается на возможности коммерциализации продукта.

Важную роль в изменении цвета АБСК играет так называемое старение кислоты, при котором происходит увеличение степени сульфирования кислоты. Оно происходит в несколько этапов:

1) быстрая стадия, которая протекает в первые 10 минут;

2) стадия, которая занимает от 40-50 минут до 4 часов;

3) стадия, которая занимает от нескольких дней до нескольких недель и наиболее очевидна, если процесс сульфирования протекал при жестких условиях (высокое мольное соотношение SO3/ЛАБ, высокая температура охлаждающей жидкости).

Обычно процесс осветления осуществляется путем взаимодействия АБСК с протонным реагентом. Типичные протонные реагенты: вода, спирты формулы $R(OCH_2CH_2)n$, глицерин, этаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин.

АБСК обрабатывают протонным реагентом в диапазоне концентраций от 0,50 до 15,0 мас. по отношению к массе АБСК. Наиболее часто используются протонные реагенты с концентрацией 4 – 10 % мас. Наиболее предпочтительным окислителем является пероксид водорода, который может быть использован в различных формах и концентрациях.

Окраску жидкостей определяют визуально одним из методов, приведенных ниже, путем сравнения с соответствующими эталонами. Цветность или цвет является условно принятой количественной характеристикой для жидкостей, имеющих незначительную окраску [3].

Для исследования стабильности показателя цветности АБСК был использован эталонный метод оценки цвета, путём сравнения с эталонами жидкости коричневых оттенков. Эталонные растворы коричневых оттенков готовили в соответствии с ОФС *42-0050-07* (ГФ XII).

В результате использовали методики приготовления исследуемых растворов, исходных растворов, стандартных растворов и эталонов. Провели сравнение цвета исследуемых растворов и эталонами.

Работа в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-5019.2016.8»

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бокин А.И., Балаев А.В*. Моделирование процесса дегидрирования метилбутенов в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем железосодержащего катализатора // Катализ в промышленности.2004. №6. С. 25 – 29 с.

2. *Баннов П.Г.* Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим. 2011. 429 с.

3. ОФС *42-0050-07* (ГФ XII). Государственная фармакопейная статья №12.

КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ В СИНТЕТИЧЕСКУЮ НЕФТЬ

Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, Ростовская обл., ул. Просвещения,132,
e-mail: 71650021.qwe@mail.ru

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, синтез Фишера-Тропша, жидкие углеводороды.

В настоящее время крайне актуальна проблема рационального и рентабельного использования природного и попутного нефтяного газа (ПНГ) [1,2]. Решение этой проблемы возможно путем переработки газов в продукты с высокой добавленной стоимостью. Наиболее привлекательный вариант утилизации ПНГ – перработка его в жидкие углеводороды (технология GTL). Она позволяет получать широкий ассортимент продуктов: бензиновое и дизельное топливо, смазочные материалы, олефины, твердые парафины, церезины и другое сырье для нефтехимии.

В НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ЮРГПУ (НПИ) создан полноцикловой пилотный комплекс конверсии природных и попутных нефтяных газов (ПНГ) в синтетические углеводороды по методу Фишера-Тропша (рисунок 1). Комплекс включает стадии: очистку газа от сернистых соединений, предриформинг газа, основной риформинг, охлаждение и осушку синтез-газа, синтез Фишера-Тропша, разделение газообразных, жидких и твёрдых продуктов.

Комплекс предназначен для проведения полноцикловых длительных исследований и наработки продуктов, отработки технологических режимов и исследования взаимовлияния основных стадий процесса, получения исходных данных для проектирования промышленных установок, а также испытания опытных партий катализаторов. Пилотный комплекс позволяет моделировать состав газов, различные типы конверсии (паровую, паро-углекислотную, парциальное окисление), перерабатывать его в синтез-газ и, далее, в синтетические углеводороды. Разработан уникальный конвекционный реактор риформинга газа, в котором осуществляется передача тепла путем конвекции дымовых газов, что позволяет существенно уменьшить габариты стадии риформинга.

Рис. 1. Полноцикловой пилотный комплекс конверсии природных и попутных нефтяных газов (ПНГ) в синтетические углеводороды по методу Фишера-Тропша

На стадии синтеза Фишера-Тропша используются однотрубные реакторы, в которых тепло реакции отводится за счет фазового перехода воды в пар в межтрубном пространстве реактора по аналогии с промышленными. Размер каталитической зоны реакторов варьируется от 10 мм до 2000 мм. Для интенсификации теплообмена и увеличения производительности катализатора ФТ применяется циркуляция газа, что позволяет вести процесс синтеза ФТ в квазиизотермическом режиме при высоких объемных скоростях газа (>3000 $ч^{-1}$).

Максимальная производительность пилотного комплекса по синтетическим жидким углеводородам составляет 1,5 л/сутки, допустимое рабочее давление – 6,0 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. David A. Wood, Chikezie N., Brian F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2012. Vol. 9. P. 196-208.

2. *Khodakov A., Chu W., Fongarland P*. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels// Chem. Rev. 2007. Vol.107. P. 1692-1744.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Якуба Э.С., Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Сулима С.И.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

Ключевые слова: кобальтовый катализатор, синтез Фишера-Тропша, режим термообработки.

В связи со стремительным сокращением запасов природной нефти в последнее время значительно возрос интерес к синтезу Фишера–Тропша [1]. Каталитическую активность в данном синтезе проявляют металлы VIII группы, промышленное применение нашли железные и кобальтовые катализаторы, которые в настоящее время признаны наиболее перспективными.

При создании каталитических систем на формирование поверхности катализатора, его физико-химические и каталитические свойства оказывают существенное влияние условия приготовления, в частности предварительная термообработка образца.

Целью настоящей работы – определение влияния режимов термообработки кобальтсиликагелевых катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2.

Катализаторы для исследования получали традиционным методом пропитки раствором нитрата кобальта с добавлением нитрата алюминия. В качестве носителя использовали силикагель марки КСКГ, производства ООО «Салаватский катализаторный завод». Прокаливание образцов проводили в диапазоне температур 200 – 500 ˚С. Ниже соответствующие катализаторы обозначаются как $Co/SiO_2(t)$, где t – температура прокаливания образца, ˚С.

Все образцы катализатора характеризуются достаточно близким содержание кобальта, которое составляет 20 %.

Результаты исследований образцов методом ТПВ представлены на рисунке 1.

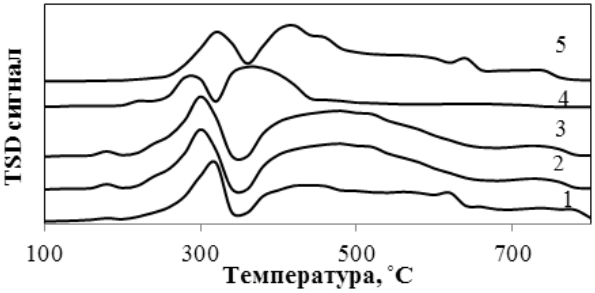


Рис. 1. Спектры ТПВ катализаторов:
1 – $Co/SiO_2(200)$; 2 – $Co/SiO_2(250)$; 3- $Co/SiO_2(300)$; 4 – $Co/SiO_2(400)$; 5 – $Co/SiO_2(500)$

Для катализаторов $Co/SiO_2(200)$, $Co/SiO_2(250)$, $Co/SiO_2(300)$ в интервале 150–200 ºС наблюдаются пики восстановительного разложения нитрата кобальта. В то время как для образцов $Co/SiO_2(400)$ и $Co/SiO_2(500)$ данный пик отсутствовал, что свидетельствует о полном разложении нитрата кобальта при температурах прокаливания 400 и 500 °С.

С целью сопоставления поверхностных свойств образцов и их каталитических характеристик были записаны спектры ТПД СО.

В спектрах ТПД СО наблюдали 2 пика, соответствующие 2-м температурам десорбции СО. Показано, что увеличение температуры прокаливания катализаторов ведет к смещению температурных максимумов этих пиков на 20 – 40°С в сторону более высоких температур (рисунок 2).

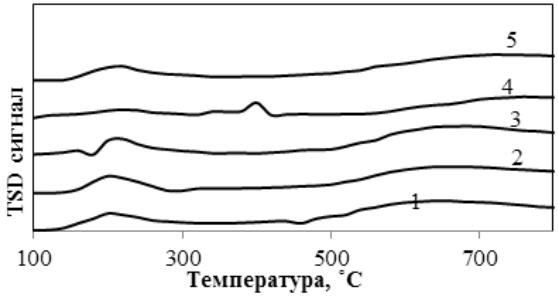


Рис. 2. Спектры ТПД катализаторов:
1 – $Co/SiO_2(200)$; 2 – $Co/SiO_2(250)$; 3- $Co/SiO_2(300)$; 4 – $Co/SiO_2(400)$; 5 – $Co/SiO_2(500)$

Все изученные катализаторы имели ярко выраженные спектры температурно-программированной десорбции монооксида углерода, которые характеризовались сигналами в областях 100 – 300 ºС, 300 – 700 ºС. Таким образом, все образцы могут проявлять активность в образовании из CO и H_2 жидких углеводородов.

Каталитическая активность всех образцов катализаторов исследована в интервале температур 160-195 ºС (температуру синтеза поднимали до значений степени превращения CO близкой к 50 %), при ОСГ 100 $ч^{-1}$ и давлении 0,1 МПа. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства катализаторов в процессе синтеза углеводородов

Катализатор	Температура, ºС	Степень превращения CO, %	Селективность, %			
			CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO_2
Co/SiO_2(200)	190	48,8	14,5	14,5	69,5	1,5
Co/ SiO_2(250)	195	45,8	16,8	18,0	63,6	1,6
Co/SiO_2(300)	180	52,1	7,5	7,1	83,8	1,6
Co/ SiO_2(400)	180	52,2	5,2	5,6	88,7	1,5
Co/SiO_2(500)	180	52,5	5,4	5,4	87,0	2,2

Влияние температуры прокаливания на каталитические свойства имеет неоднозначный характер. Так, на катализаторе Co/SiO_2(200) достигается степень превращения CO 48,8 % при температуре 190 ºС, тогда как образец, прокаленный при 250 ºС, при 195 ºС имеет более низкую степень превращения CO. Наибольшую селективность в образовании углеводородов C_{5+} имеет катализатор, прокаленный при температуре 400 ºС, что свидетельствует об образовании большего количества каталитических центров, ответственных за рост углеводородной цепи. наличии

Таким образом, температура прокаливания оказывает существенное влияния на физико-химические и каталитические свойства катализаторов. Оптимальная температура прокаливания лежит в интервале 300-500 ºС.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лапидус А.Л., Михайлова Я.В., Григорьев Д.А.* Влияние предварительной термооработки кобальтового катализатора на его свойства в синтезе углеводородов из CO и H_2, Химия твёрдого топлива, 2009, № 4, с. 27–32

Секция 4

Химико-металлургические процессы и материалы металлургических производств

Руководители:
Академик РАН *Л.И. Леонтьев,*
член-корреспондент РАН *К.В. Григорович,*
член-корреспондент РАН *В.И. Лысак,*
Ученый секретарь: д.т.н. *К.И. Владимировна*

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖИДКОМ НИКЕЛЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ЦИРКОНИЙ

Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И.

ИМЕТ РАН,
г. Москва, Ленинский просп., 49,
a.a.aleksandrov@gmail.com

Ключевые слова: никель, цирконий, кислород, растворимость.

Сплавы на основе никеля широко используют в современной технике. Содержащийся в этих сплавах кислород снижает их служебные свойства. Изучение физико-химических свойств растворов кислорода в жидком никеле позволит оптимизировать процессы получения этих сплавов. Цирконий используют в качестве легирующего элемента при производстве прецизионных никелевых сплавов. Если присаживать цирконий в не раскисленный расплав, значительная его часть может окислиться и быть потеряна. Следовательно, исследование термодинамики растворов кислорода в жидком никеле, содержащем цирконий, представляет как научный, так и практический интерес.

Продуктом реакции взаимодействия циркония и кислорода, растворенных в жидком никеле, является оксид ZrO_2. Процесс взаимодействия циркония и кислорода описывается реакцией

$$ZrO_2(\text{тв.}) = [Zr]_{Ni} + 2[O]_{Ni}, \qquad (1)$$

$$K_{(1)} = \frac{([\%Zr]\cdot f_{Zr})([\%O]\cdot f_O)^2}{a_{ZrO_2}}, \qquad (1a)$$

где f_i – коэффициент активности при выражении концентрации компонентов в массовых процентах: $\lg f_{Zr} = e_{Zr}^{Zr}[\%Zr] + e_{Zr}^{O}[\%O]$, $\lg f_O = e_O^O[\%O] + e_O^{Zr}[\%Zr]$, e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка [1].

Реакция (1) может быть представлена как сумма реакций

$$ZrO_2(\text{тв.}) = Zr(\text{тв.}) + O_2(\text{г.}), \qquad (2)$$

$$\Delta G_{(2)}^{\circ} = 1\,081\,848 - 179{,}74T, \text{ Дж/моль [2]},$$

$$Zr(\text{тв.}) = [Zr]_{1\%(Ni)} \qquad \Delta G_{(3)}^{\circ} = RT\ln\left(\frac{\gamma_{Zr(Ni)}^{\circ} M_{Ni}}{M_{Zr}\cdot 100}\right), \qquad (3)$$

$$O_2(г.) = 2[O]_{1\%(Ni)}, \qquad \Delta G^{\circ}_{(4)} = 2RT\ln\left(\frac{\gamma^{\circ}_{O(Ni)}\, M_{Ni}}{M_O \cdot 100}\right), \tag{4}$$

где γ_i° – коэффициент активности компонента i при бесконечном разбавлении; M_i – молекулярная масса.

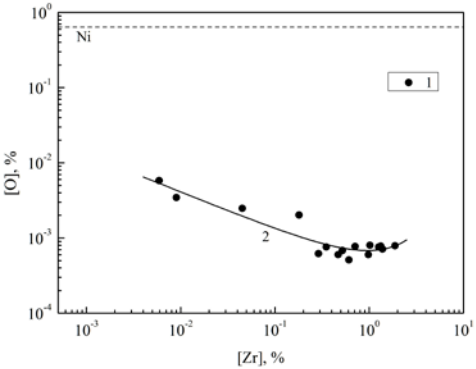
Концентрация кислорода в жидком никеле, равновесная с заданным содержанием циркония, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\%O]_{Ni} = \frac{1}{2}\Big\{\ \lg K_{(1)} - \lg[\%Zr] - \left[e^{Zr}_{Zr(Ni)} + 2e^{Zr}_{O(Ni)}\right][\%Zr] - \\ - \left[2e^{O}_{O(Ni)} + e^{O}_{Zr(Ni)}\right]\left(K_{(1)}/[\%Zr]\right)^{1/2}\ \Big\} \tag{5}$$

или в общем виде

$$\lg[\%O]_{Ni} = A - ½\lg[\%Zr] + B\,[\%Zr] + C/[\%Zr]^{1/2}. \tag{6}$$

В настоящей работе впервые исследована растворимость кислорода в жидком никеле, содержащем цирконий. Полученные экспериментальные результаты приведены на рисунке. Содержание циркония в расплаве изменялось от 0,0059 до 1,88%. Как видно из приведенных данных, цирконий в жидком никеле обладает достаточно высокой раскислительной способностью. Штриховой линией на рисунке показана растворимость кислорода в чистом никеле при 1873 K $[O]_{Ni}$ = 0,636% [4].



Зависимость концентрации кислорода в жидком никеле от содержания циркония при 1873 K
1 – эксперимент; *2* – уравнение (7)

Экспериментальные данные были обработаны по уравнению (6) методом регрессионного анализа с помощью программы Quattro Pro. Получены следующие значения коэффициентов в этом уравнении (коэффициент детерминации R^2 = 0,74)

$$\lg[\%O]^{эксп}_{Ni} = -3{,}394 - \\ - ½\lg[\%Zr] + 0{,}227[\%Zr] + \\ + 0{,}405\cdot10^{-3}/[\%Zr]^{1/2}. \tag{7}$$

В уравнении (6)

$A = ½\lg K_{(1)}$; $B = –½\left[e^{Zr}_{Zr(Ni)} + 2e^{Zr}_{O(Ni)}\right]$; $C = –½\left[2e^{O}_{O(Ni)} + e^{O}_{Zr(Ni)}\right]\left(K_{(1)}\right)^{1/2}$.

С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (7) и значения $e^{O}_{O(Ni)} = 0$ [5] для чистого никеля при 1873 К получили: $e^{O}_{Zr(Ni)} = –2{,}01$; $e^{Zr}_{O(Ni)} = –0{,}35$; $e^{Zr}_{Zr(Ni)} = 0{,}24$; $\lg K_{(1)(Ni)} = –6{,}788$; $K_{(1)(Ni)} = 1{,}629\cdot10^{-7}$; $\Delta G^{\circ}_{(1)(Ni)} = 243\ 406$ Дж/моль. Зная величину $\Delta G^{\circ}_{(1)(Ni)}$ и рассчитав при 1873 К значения $\Delta G^{\circ}_{(2)(Ni)} = 745\ 195$ Дж/моль и $\Delta G^{\circ}_{(4)(Ni)} = –136\ 829$ Дж/моль ($\gamma^{\circ}_{O(Ni)} = 0{,}337$ [5]), можно определить энергию Гиббса реакции (3). Откуда $\Delta G^{\circ}_{(3)(Ni)} = –364\ 960$ Дж/моль, что позволяет рассчитать величину $\gamma^{\circ}_{Zr(Ni)}$ по уравнению

$$\ln\gamma^{\circ}_{Zr(Ni)} = \frac{\Delta G^{\circ}_{(3)}}{RT} + \ln\left(\frac{M_{Zr}\cdot 100}{M_{Ni}}\right),$$

при 1873 К $\gamma^{\circ}_{Zr(Ni)} = 1{,}03\cdot10^{-8}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов. М.: Металлургиздат. 1957. 179 с.
2. *Куликов И.С.* Раскисление металлов. М.: Металлургия. 1975. 504 с.
3. Slag Atlas. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. 634 p.
4. *Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И.* // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2015. № 1. С. 54–60.
5. *Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H.* // Metallurgical Soc. CIM. 1977. Annual Volume. P. 104–110.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №14-03-31682 мол_а.

ПОЛУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ДОБАВКИ ИЗ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ЭКОЛОГИЗАЦИИ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ

Андриянцева С.А., Бондаренко А.В., Тарновская В.В., Скляренко Н.П.

Липецкий государственный технический университет,
398600 Липецк, ул. Московская, 30. Fylhbzywtdf@mail.ru

Асфальтобетонныедорожные покрытияимеют в своем составе нефтяной дорожный битум, который при нагреве и отверждении становится источником выделения поллютантов.Для изучения эмиссии углеводородов при отверждении битума проводили хроматографическое исследование четырех групп органических соединений, с помощью которого определеносуммарное количество выбросов, которое составило около 5г из 1 т, что достаточно мало,но следует учесть масштабность производства асфальтобетонных дорожных покрытий и вредность для человека даже небольших количеств веществ, выделяющихся из них. В настоящее время при изготовлении и прокладке дорог эмиссия поллютантов из битумов в атмосферу не учитывается в принципе [1].

Известно, что с помощью сорбционных технологий обеспечивается высокая степень очистки даже при малых концентрациях примесей. Для снижения количества опасных углеводородов, выделяющихся из битумов, необходимы дешевые сорбенты, не требующие регенерации, что представляется возможным при использовании в качестве сырья для их получения коксовой пыли – побочного продукта коксохимического производства Новолипецкого металлургического комбината.

Научной школой кафедры химии Липецкого государственного технического университета проводился ряд исследований по термохимической активации коксовой пыли с целью получения адсорбционно-активных углеродных материалов. Технический анализ, определение структурных параметров и сорбционных свойств материаловполученных материалов проводился по методикам, применяемым для углеродных материалов. Для исследования селективности к предельным углеводородам определяли адсорбцию гептана из растворов его в толуоле, для изучения термодеструкции и термосинтеза проводили термогравиметрический анализ, для

определения изменения структуры и состава поверхности – инфракрасный спектральный анализ. Морфология поверхности материалов исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа. Наиболее подходящей активацией для получения сорбентов, работающих в битумом, была выбрана сернокислотная. Для определения оптимальных условий сернокислотной обработки поставлен активный эксперимент по плану-матрице композиционного ротатабельного униформ-планирования $2^к$ [2].

Асфальтобетонная смесь (далее АБС) состоит из щебня или гравия, песка, битума, минерального порошка и ПАВ. Авторами предлагается заменить минеральную добавку в составе АБС на активную углеминеральную, получаемую на основе сернокислотной активации коксовой пыли с дальнейшей термообработкой в присутствии карбоната кальция. Углеродная сорбирующая часть добавки снижет эмиссию вредных веществ из битума, минеральная часть – улучшает строительные характеристики АБС.

Авторами предложен способ снижения эмиссии углеводородов при отверждении битума путем введения добавок из коксовой пыли, углеминерального сорбента КП-H_2SO_4-$CaCO_3$, отделенного от CaO (образец №1), и смеси в стехиометрическом соотношении по углеродной составляющей из КП-H_2SO_4-$CaCO_3$ и CaO (образец №2), в результате чего происходит «запирание» вредных веществ в добавках. По данным хроматографического анализа построены зависимости количества эмиссии углеводородов (г) из 1 кг битума от дозировки добавки (рис. 1).

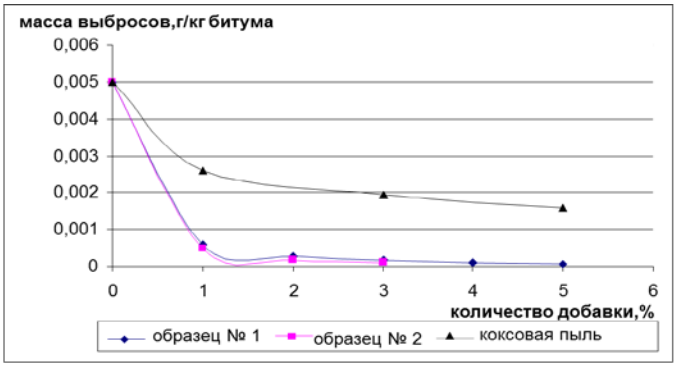


Рис. 1. Зависимость эмиссии углеводородов от дозировки добавки

Кривые имеют нисходящий характер и не имеют резких перепадов после точки, соответствующей 1 % добавки.

По результатам исследований разработана технологическая схема получения адсорбционно-активной углеминеральный добавки, на основании которой предлагается проектирование участка по получению и введению активной углеминеральной добавки в битум, и установка его вместо дозатора минерального порошка на территории асфальтобетонного завода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Андриянцева, С.А.* Снижение эмиссии углеводородов в атмосферу при отверждении дорожных асфальтобетонных покрытий / С.А. Андриянцева, А.В. Бондаренко // Научный вестник Воронеж. гос. арх.-строит. ун-та. Строительство и архитектура. – 2012. – № 1. – С. 156-162.

2. *Андриянцева, С.А.* Синтез и свойства адсорбционно-активных материалов, полученных на основе коксовой пыли / С.А. Андриянцева, А.В. Бондаренко // Научные ведомости Белгородского гос. ун-та. Серия «Естественные науки». – 2011. – № 9 (104), вып. 15. – С. 96-102.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА ИТТРИЯ И ЧИСТОГО ЖЕЛЕЗА

Аникеев А.Н., Чуманов И.В., Седухин В.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), филиал в г. Златоусте
456200 Челябинская область, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16
anikeev-ml@mail.ru

Ключевые слова: оксид иттрия, смачиваемость.

Бинарное неорганическое соединение металла иттрия и кислорода с формулой Y_2O_3, (оксид иттрия) находит достаточно широкое применение в промышленности при производстве вольфрамовых электродов с введением в основной состав оксида иттрия, керамики, эксплуатируемой при высоких температурах, оптической керамики обладающей температурой плавления более 2000 ^{0}С, керамики для применения в агрессивных средах [1-2].

На кафедре «Общая металлургия» ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ) были проведены эксперименты по введению в металлический расплав оксида иттрия при разливке металла в установку центробежного литья – во время разливки на струю жидкого металла с помощью дозатора подавался дисперсный порошок Y_2O_3. По проведению металлографических исследований образцов металла с помощью оптического и электронного микроскопа также не было обнаружено частиц оксида иттрия в структуре металла, как в чистом виде, так и в виде соединений с другими элементами. На основании изучения открытых источников информации был сделан вывод, что данный факт связан с низкой смачиваемостью оксида иттрия металлическими расплавами.

По данным [3, 4], при введении некоторого количества алюминия в жаропрочные сплавы на основе никеля и дальнейшей реакции этого сплава с оксидом иттрия образуются соединения иттрия с алюминием в структуре сплава. Таким образом, присутствие алюминия увеличивает показатели смачиваемости оксида иттрия. Результаты этих экспериментов были взяты за основу настоящей работы по проверке применимости данных приведённых в публи-

кациях [3, 4] для разработки способа увеличения степени взаимодействия оксида и металлического расплава.

Из мелкодисперсных порошков Al, Fe и Y_2O_3 методом горячего прессования были приготовлены подложки с различным содержанием компонентов. Компоненты были тщательно смешаны в соотношении (соотв.) 35/30/35 мас. % (образец №1) и 46/8/46 мас. % (образец №2). Масса подложек составляла 15 г. Для проведения бестигельной аргонодуговой плавки использовалась печь Centorr 5SA (США) с диаметром водоохлаждаемого медного пода 40 мм и водоохлаждаемым нерасходуемым вольфрамовым катодом при стабилизированном постоянном токе силой 170 А. Перед зажиганием дуги камера печи отчищалась с помощью ротационного вакуумного насоса для удаления воздуха, после чего наполнялась чистым аргоном под небольшим избыточным давлением по отношению к окружающему воздуху. После этого проводилась плавка при расстоянии между острием вольфрамового электрода и расплавляемым материалом 20-25 мм. Время горения дуги составляло от 4 до 12 секунд, что определялось временем, необходимым для полного плавления верхнего слоя экспериментальной композиции.

После проведения экспериментов было проведено исследование подложки в месте протекания реакций и полученной металлической части. Исследование производилось с помощью электронного микроскопа «JEOL JSM – 6460 LV». Образцы металлической части были отшлифованы и отполированы с помощью шлифовально-полировального станка EcoMet® 250/300 компании Buehler.

В металлической части образца №1 основной элемент – Fe (≈ 95-97 %), остальное – Si. Присутствуют неметаллические включения, в химический состав которых входят Si, Al, Mn, Mg, O. Соединения иттрия не обнаружены. Анализ химического состава подложки №1 в месте образования металлической части показал, что в составе имеются такие элементы как Y, O, Si, Mn. Железо в данной области обнаружено не было, так как оно все перешло в образовавшуюся металлическую часть.

Основу металлической части образца №2, как и образца №1 составляет Fe (≈ 96-97 %), остальное – Si. Присутствуют неметаллические включения, в химический состав которых входят Si, Al, Mn, Mg, O. Элемент Y не обнаружен ни в чистом виде, ни в виде со-

единений. Элементы, входящие в состав подложки №2 в месте образования металлической части – Y, O, Si, Mn. Железо в данной области обнаружено не было, так как оно все перешло в образовавшуюся металлическую часть.

При плавке спрессованной подложки в бестигельной аргонодуговой печи были получены образцы с явно выраженной металлической и шлаковой фазами. Металлическая фаза состоит из Fe и Si в процентном соотношении (в среднем) 96/3 со сложными неметаллическими включениями переменного состава. Иттрий ни в чистом виде, ни в виде соединений в металлической части обнаружен не был. Шлаковая фаза состоит из ряда элементов, которые не перешли в состав металлической части – O, Si, Mn. В шлаковой фазе присутствует и иттрий, который не перешел в металлическую часть при проведении аргонодуговой плавки.

По итогам работ можно сделать вывод, что присутствие алюминия не оказывает влияния на обеспечение взаимодействия оксида иттрия и чистого железа.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования № 11.1470.2014/К, а также поддержана по Соглашению №14.z56.15.7690-МК.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Михайличенко А.И., Клименко М.А.* Металлургия цветных и редких металлов // Итоги науки и техники, 1977. Т. 10. С. 5-36.

2. Редкоземельные элементы: Технология и применение. Под ред. Ф. Виллани, пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 375 с.

3. Wojewoda-Budka J., Sobczak N., Onderka B., Morgiel J., Nowak R. Interaction between liquid aluminum and yttria substrate: microstructure haracterization and thermodynamic considerations // J Mater Sci, 2010. № 45. P. 2042.

4. Wojewoda-Budka J., Sobczak N., Morgiel J. Interactions between molten aluminum and Y_2O_3 studied with TEM techniques // Journal of Microscopy, 2010. Vol. 237, Issue 3. P. 253.

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ZRC И НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО РАСПЛАВА

Аникеев А.Н., Чуманов И.В., Сергеев Д.В.

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), филиал в г. Златоусте, 456200 Челябинская область, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. anikeev-ml@mail.ru

Ключевые слова: карбид циркония, низкоуглеродистый расплав, химический состав.

Перспективным направлением получения композиционных материалов, обладающих высокими механическими свойствами, является внедрение в структуру металла дисперсных частиц карбидов, оксидов или нитридов [1-3]. При введении в расплав частицы взаимодействуют с ним в различной степени. От характера этого взаимодействия напрямую зависят механические и технологические свойства получаемого металла.

В настоящее время изучение кинетики и продуктов реакции дисперсных частиц и металлического расплава осуществляется контактным способом (метод «лежачей капли»). Однако при получении материалов в условиях производства происходит взаимодействие дисперсных частиц и уже расплавленного металла. Ввиду этого, характер взаимодействия и полученные соединения в металле будут отличаться от взятых за основу теоретических данных и результатов экспериментов, проведенных по методике «лежачей капли».

Цель настоящей работы – изучение анализа продуктов реакции, образующихся при введении расплав карбида циркония. Исследование продуктов реакции проводилось после проведения методик контактного и бесконтактного нагрева в среде аргона.

Нагревание подложки из карбида циркония вместе с образцами металла проводили в течение 3-х часов до температуры 1600 С со скоростью 495 С/час, в атмосфере аргона (чистотой 99,9992 %), при давлении 850-900 мбар. Первый образец низкоуглеродистой стали устанавливали на подложку (контактный нагрев). Второй образец находился в отдельной мини-камере (дозирующем устройстве – капельнице), имеющей форму наконечника, не контактирующей с подложкой (бесконтактный способ).

В ходе эксперимента определена температура плавления образца металла – 1450 °С. После расплавления, в процессе нагрева происходит формирование капли жидкого металла на подложке. При достижении температуры 1550°С процесс формирования останавливается и происходит реакция взаимодействия расплава с подложкой из карбида циркония. Однако взаимодействие этих 2-х материалов начинается за некоторое время до полного расплавления металла, поскольку при температуре 1450°С образец металла подплавляется по периферии, взаимодействуя при этом с подложкой.

При бесконтактном методе нагрева по достижении температуры 1600 °С из капилляра, расположенного внутри камеры, на подложку выдавливалась капля расплавленного металла, образовавшаяся в процессе нагрева. Взаимодействие расплавленного металла и подложки происходило сразу.

По результатам исследований (табл. 1 и 2) можно сделать вывод, что при взаимодействии карбида циркония и низкоуглеродистого расплава химический состав в месте реакции имеет различные значения при использовании методов контактного и бесконтактного нагрева. Содержание циркония в случае контактного нагрева больше, чем при использовании бесконтактного метода нагрева. Это связано с тем, что при контактном методе нагрева взаимодействие основного количества металлического расплава происходит с продуктами реакции металлического расплава и карбида циркония. Часть из них не может взаимодействовать с металлическим расплавом по химическим реакциям. Это могут быть оксиды ряда элементов, в том числе циркония, так как содержание кислорода уменьшается (см. табл. 1). При бесконтактном способе нагрева происходит более полное взаимодействие циркония, находящегося в подложке, с металлическим расплавом, из-за чего его содержание в подложке меньше, чем в первом случае.

Таким образом, можно сделать вывод, что при прогнозировании взаимодействия карбида циркония и металлического расплава при получении композиционных материалов, необходимо руководствоваться результатами эксперимента, осуществляемого методом бесконтактного нагрева, результаты которого отличаются от характера взаимодействия, проводимого методом контактного нагрева.

Таблица 1. Химический состав подложки, метод контактного нагрева

Область анализа	Содержание химических элементов в масс. %				
	Zr	C	P	O	Fe
Область подложки, не вступавшая в реакцию с каплей металла	85,9	7,1	5,8	1,2	0,00
Область взаимодействия подложки и металла	92,8	6,2	0,00	0,00	0,6

Таблица 2. Химический состав подложки, метод бесконтактного нагрева

Область анализа	Содержание химических элементов, масс. %				
	Zr	C	P	O	Fe
Область подложки, не вступавшая в реакцию с каплей металла	85,3	7,0	6,9	0,8	0,00
Область взаимодействия подложки и металла	91,1	7,7	0,00	1,1	0,1

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования № 11.1470.2014/К, а также поддержана по Соглашению №14.z56.15.7690-МК.

ЛИТЕРАТУРА

1 Umanskii A.P., Dovgal' A.G., Kisel' V.M., Evdokimenko Yu. I. Structure and wear regularities of coatings from composite metal-ceramic materials of the SiC-Al2O3-Ni-Al system / Journal of Super-hard Materials. 2012. Vol. 34, Issue 2, P. 110.

2 Judith A. Brown, Lakshmi J. Vendra, Afsaneh Rabiei. Bending Properties of Al-Steel and Steel-Steel Composite Metal Foams / Metallurgical and Materials Transactions A. 2010. Vol. 41, Issue 11. P. 2784.

3 Egorov F.F., Matsera V.E. Densification and structure formation in the sintering of composite materials based on the IV–V group transition metals 1. Sintering of TiN−Cr composite materials / Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1998. Vol. 37, Issue 9-10. P. 476.

К ВОПРОСУ УВЕЛИЧЕНИЯ РЕСУРСА РАБОТЫ ЛОПАТОК СМЕСИТЕЛЕЙ ЖЕСТКИХ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Аникеев А.Н., Чуманов И.В., Сергеев Д.В., Седухин В.В.

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), филиал в г. Златоусте, 456200 Челябинская область, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16
e-mail: anikeev-ml@mail.ru

Ключевые слова: литье по газифицируемым моделям, дисперсное упрочнение частицами карбидов, микроструктура, износостойкость.

Одна из проблем, с которой сталкивается строительная отрасль – это ресурс работы лопаток смесителей бетонных смесей, работающих в условиях критического абразивного износа.

Традиционно лопатки для смесителей изготавливаются из высокохромистых и/или хромоникелевых чугунов методом литья по газифицированным моделям. Высокохромистые чугуны имеют структуру хромистого феррита с большими скоплениями эвтектических карбидов, количество которых определяется содержанием углерода и хрома в чугуне. Именно наличие карбидов в структуре определяет высокую сопротивляемость износу данных материалов [1, 2]. Но у данного вида материалов есть один весомый недостаток: для получения структуры хромистого феррита, обладающей необходимой степенью сопротивления абразивному износу, содержание хрома в чугуне должно быть в пределах от 16 до 22 % (масс.), что влечет за собой высокую стоимость производства данных деталей.

Целью настоящей работы – разработка технологии получения лопаток смесителей, упрочненных дисперсным карбидом титана, изучение их микроструктуры, исследование изностойкости в лабораторных условиях, и в условиях производственного процесса на предприятии ООО «Завод СТРОЙТЕХНИКА» [3], сравнение структуры и стойкости с обычно используемыми лопатками.

На предприятии ООО «Завод СТРОЙТЕХНИКА» в смесители жестких бетонных смесей устанавливаются лопатки, полученные литьем по газифицируемым моделям (ЛГМ).

Предлагаемая технология заключается в локальном упрочнении получаемой детали: в полистирольной модели лопатки в основной

рабочей части, которая больше всего подвержена воздействию абразивного изнашивания, по всей длине вырезаются каналы-углубления. В эти каналы засыпается дисперсный карбид титана размером 3-5 мкм. После этого каналы-углубления запечатываются, и модель формуется в литейную опоку вертикально, чтобы рабочая часть находилась в высшей точке опоки. При заполнении формы во время разливки карбид титана, обладая меньшей плотностью, чем жидкий металл, всплывает к верхней (рабочей) части лопатки.

Согласно предлагаемой технологии было получено 10 деталей; количество введенного карбида титана составляло 1 % от массы получаемой детали. В рабочей части лопаток, предоставленных предприятием ООО «Завод СТРОЙТЕХНИКА», были обнаружены трещины и поры. При этом структура имеет привычное для литых деталей дендритное строение, а ближе к центральной части – хорошо развитую столбчатую структуру. Структура отливки – ледебурит с включениями карбидов никеля, хрома и железа.

Строение лопатки, полученной по предлагаемой технологии, также имеет дендритное строение в рабочей части. В этой же части были обнаружены включения карбонитридов титана. Данные включения образовались в результате взаимодействия карбида титана и элементов металлического расплава. Включения образуют сплошной слой, располагаясь по всей длине рабочей части лопатки, проникая на глубину 150-200 мкм.

При исследовании износостойкости в лабораторных условиях на вращающийся абразивный круг ставили образец под нагрузкой. Исследование проводили в 3 итерации по 2 минуты каждая. Результаты представлены в табл. 1, где образец 1 – из детали, предоставленной предприятием ООО «Завод СТРОЙТЕХНИКА», образец 2 – из детали, полученной по предлагаемой технологии.

Таблица 1. Исследование износостойкости в лабораторных условиях

Параметр	Образцы	
	Образец №1	Образец №2
$m_{до}$, гр.	35,35	69,65
m_1, гр.	35,25	69,47
m_2, гр.	35,17	69,35
m_3, гр.	35,01	69,21
Средняя потеря массы, гр.	0,34	0,44
Средняя потеря массы, %	0,96	0,63

Исследование изностойкости в условиях производства проводилось на оборудовании предприятия ООО «Завод СТРОЙТЕХНИКА». График работы оборудования – 12 часов в сутки без перерыва на выходные дни. Перед установкой на оборудование лопатки были взвешены. После 2-х месяцев работы детали были сняты с установок и очищены от остатков бетонных смесей пескоструйным методом. После чего проводилось их взвешивание. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2. Исследование изностойкости в условиях производства

№ детали	Масса до эксплуатации, кг	Масса после эксплуатации, кг	Износ, кг (%)
Детали ООО «Завод СТРОЙТЕХНИКА»			
0.1	9,015	8,565	0,45 (4,99)
0.2	8,990	8,370	0,62 (6,89)
Детали, полученные по предлагаемой технологии			
1.1	9,015	8,645	0,370 (4,10)
1.2	9,000	8,610	0,390 (4,33)

По итогам работ можно сделать вывод, что предлагаемая технология с предварительным размещением в полистирольной модели дисперсных частиц карбида титана, позволяет увеличить изностойкость лопаток смесителей жестких бетонных смесей в среднем на 30-35 %. Это было подтверждено как в лабораторных условиях, так и в условиях реального технологического процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки по Соглашению №14.574.21.0122 (уникальный идентификатор программы RFMEF157414X0122).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фомин В.В.* Гидроэрозия металлов. Москва, 1977. 287 с.

2. *Аникеев А.Н., Чуманов В.И., Чуманов И.В.* Исследование влияния концентрации дисперсных частиц карбидов на абразивную износостойкость центробежно-литых заготовок // Вестник ЮУрГУ. 2012. №39 (298). С. 25.

3. [Электронный ресурс] URL: http://стройтех74.рф

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КВАРЦА МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИЕЙ

Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В., Леонтьев Л.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова российской академии наук,
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49, grikar84@mail.ru

Ключевые слова: Ярегское месторождение, лейкоксен, магнетизирующий обжиг, титановый концентрат.

На долю Ярегского месторождения нефтеносных песчаников приходится более трети всех разведанных запасов титанового сырья России [1]. Основным титансодержащим минералом этого месторождения является лейкоксен, представляющий собой структуру тонкого срастания рутила (анатаза) и кварца. Песчаники Ярегского месторождения отличаются наиболее высоким по сравнению с другими месторождениями содержанием TiO_2 – порядка 10-12%. Кроме этого в руде содержится до 80% SiO_2 и около 6-9% тяжелой нефти, которая является достаточно ценным продуктом.

В результате исследований по обогатимости Ярегской руды ведущими организациями СССР еще 60-е годы 20 столетия был разработан флотационный метод обогащения с последующим окислительным обжигом, который позволял получить лейкоксеновый концентрат, содержащий около 50% TiO_2 и до 45% SiO_2 [2, 3]. Примерно половина содержащегося в нем кварца находится в виде свободных зерен и сростков с лейкоксеном, удаление которых при флотации достаточно затруднительно.

Полученный с применением флотации лейкоксеновый концентрат является нестандартным титановым сырьем, которое, как по содержанию титана, так и по технологическим свойствам, не удовлетворяет требованиям к производству металлического титана и пигментного TiO_2, предъявляемым к хлорным и сернокислотным способам.

Для решения проблемы использования лейкоксеновых руд Ярегского месторождения требуется разработка принципиально новых направлений по разделению рутила и кварца, входящих в

состав лейкоксенового концентрата. Разрабатываемое нами в ИМЕТ РАН новое направление, основанное на магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата с последующей магнитной сепарацией, позволяет полностью удалить свободные зерна кварца из концентрата [4, 5].

Проведенные нами исследования по восстановлению лейкоксенового концентрата как газообразным восстановителем, так и твердым (углеродом) в широком интервале температур (600-1500ºС), позволили установить механизм возникновения магнитных свойств, обусловленный выделением ультрадисперсных частиц металлического железа в результате распада железосодержащих твердых растворов на основе фаз Магнели (Ti_nO_{2n-1}, где $n \geq 4$) при охлаждении продуктов обжига и определить условия формирования минеральных фаз с высокой магнитной восприимчивостью. На основе этого нами была разработана принципиальная технологическая схема обогащения лейкоксенового концентрата, основными стадиями которой являются магнетизирующий обжиг и магнитная сепарация. В результате получаются богатый титановый концентрат (до 65-67% TiO_2) и кварцевые хвосты (до 96% SiO_2). Из этого титанового концентрата после химического обескремнивания могут быть получены синтетический рутил и синтетический волластонит [6, 7].

Преимуществом разработанной схемы является то, что она не требует применения агрессивных и дорогостоящих реагентов, обеспечивает высокую степень извлечения титана и концентрирование сопутствующих редких и редкоземельных элементов совместно с титаном в магнитной фракции. Это существенно облегчает их дальнейшее извлечение при хлорировании получаемого синтетического рутила.

Разработанная схема применима как для обогащения флотационного лейкоксенового концентрата, так и для первичного рудного сырья при условии предварительного удаления из него нефти.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тигунов Л.П., Быховский Л.З., Зубков Л.Б.* Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. М.: ВИМС. 2005. 104 с.

2. *Швецова И.В.* Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения. М.: Наука. 1975. 47 с.

3. *Гернгардт Н.Э.* Лейкоксен – новый вид комплексного сырья. М.: Наука. 1969. 76 с.

4. Обогащение нефтеносных лейкоксеновых руд и концентратов с применением магнетизирующего обжига / К.Г. Анисонян [и др] // Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: тр. научно-технической конференции. Екатеринбург. ИздатНаукаСервис, 2011. Т.1. С.163-167.

5. *Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В., Леонтьев Л.И.* Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата // Металлы. 2011. № 4. С. 62-66.

6. *Заблоцкая Ю.В., Садыхов Г.Б., Гончаренко Т.В., Олюнина Т.В., Анисонян К.Г., Тагиров Р.Ф.* Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием Са(ОН)2 // Металлы. 2011. №6. С. 9-14.

7. Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком / Г.Б. Садыхов, Ю.В. Заблоцкая, К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко // Перспективные материалы. 2015. №1. С. 65-71.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОТГОНКИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОСМИЯ И РУТЕНИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Арешина Н.С., Касиков А.Г.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Мурманской обл., мрн. Академгородок 26-а.
areshina@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: Осмий, рутений, кобальт, окисление, гидротермальная отгонка.

При переработке металлургического сырья рутений, и особенно осмий, рассеиваются по промежуточным продуктам и в значительной степени теряются. Метод гидротермальной отгонки позволяет избирательно отделить эти элементы от цветных, редких, а также других платиновых металлов, что обусловлено способностью осмия и рутения при определенных условиях образовывать легколетучие тетраоксиды. Несмотря на большое разнообразие окислителей, пригодных для перевода осмия и рутения в легколетучие соединения, применение их на практике зачастую ограничивает недостаточная эффективность, высокая стоимость или токсичность.

Гидротермальную отгонку проводили на установке, состоящей из перегонной колбы, герметично соединенной с двумя поглотительными емкостями, при барботаже воздухом за счет вакуумирования системы и дополнительном перемешивании с помощью магнитной мешалки.

В работе изучено влияние природы окислителя, различных параметров процесса на гидротермальную отгонку осмия и рутения из модельных и реальных растворов различного солевого состава и твердофазных технологических продуктов, а также эффективность применения некоторых поглотителей, способных обеспечить последующее получение чистых соединений этих элементов.

В результате проведенных исследований в качестве окислителя для гидротермальной отгонки предложены смеси, состоящие из серной кислоты и гидратных соединений кобальта в высшей степени окисления (в том числе технологические промежуточные продукты). Их высокая окислительная способность объясняется не только окислительными свойствами Co(III), но и образованием

атомарного кислорода, выделяющегося при взаимодействии гидроксида с серной кислотой по всему объему реакционной смеси. Выделяющийся кислород окисляет восстановленные формы осмия и рутения, после чего происходит переход легколетучих тетраоксидов в газовую фазу.

В отличие от других известных окислителей, применение данной реакционной смеси обеспечивает не только высокую степень извлечения осмия и рутения, но и стабильное протекание процесса окисления и отгонки. Кроме того, в большинстве случаев исключается необходимость введения дополнительных примесей или токсичных соединений при переработке техногенных продуктов.

Предложенная окислительная смесь была применена для извлечения осмия из осмийсодержащих промежуточных продуктов медно-никелевого производства: промывной серной кислоты и ионитов, концентрирующих этот элемент при сорбционной очистке растворов [1]. Способ извлечения осмия был запатентован, внедрен и применялся на комбинате «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» для переработки отработанной анионообменной смолы АМП. Высокая избирательность и полнота отделения осмия позволила использовать данную реакционную смесь и в аналитических целях для определения содержания осмия в различных технологических продуктах.

Эффективность применения кобальтосодержащей реакционной смеси для отделения рутения при переработке сложнолегированных жаропрочных ренийсодержащих сплавов [2] определялась химическим состоянием этого элемента в растворах выщелачивания или полнотой вскрытия твердофазного материала в условиях гидротермальной отгонки. Так, перевод комплексных хлоридов рутения в более лабильные соединения, особенно в солянокислых растворах, требует их предварительной сернокислотной обработки. Степень извлечения рутения из остатков выщелачивания была недостаточно высокой, что могло быть обусловлено как неполным вскрытием твердой фазы, так и недостаточным расходом окислителя в пределах изученных соотношений твердой и жидкой фаз. Однако сопоставительная оценка применения различных окислительных смесей показала, что предложенная реакционная смесь является наиболее эффективной, в связи с чем в настоящее время проводятся исследования, направленные на оптимизацию различ-

ных параметров извлечения рутения методом гидротермальной отгонки.

Следует отметить, что выбор оптимального состава поглотителя паров оксидов осмия и рутения является не менее важной задачей, чем обеспечение высокой степени извлечения этих элементов в газовую фазу. В качестве поглотителей исследован ряд кислот различных концентраций, в том числе с добавлением комплексообразователей. Из осмийсодержащего сернокислого поглотителя синтезированы опытные образцы тетрагидрокоосмиата калия, из солянокислого рутенийсодержащего поглотителя – оксид рутения (IV).

Исследования выполнены при частичной поддержке по Программе фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (Программа № 5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья»).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Касиков А.Г., Арешина Н.С., Мальц И.Э., Зинкевич Т.Р., Михайленко М.А.* Сорбционная очистка растворов медно-никелевого производства с использованием ионитов «Purolite» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Том 11. Вып. 5. С. 689-693.

2. *Касиков А.Г,, Петрова А.М.* Рециклинг рения. М.: РИОР:ИНФРА-М. 2014. 95 с.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НИТРИДА ТИТАНА НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ НАПЛАВЛЕННЫХ СПЛАВОВ

Артемьев А.А., Антонов А.А., Соколов Г.Н., Лысак В.И.

Волгоградский государственный технический университет, 400005, проспект им. В.И. Ленина, д 28, alantant@mail.ru

Ключевые слова: наплавленный сплав, модифицирование, нитрид титана, износостойкость.

Улучшить эксплуатационные свойства сплавов можно путем их модифицирования ультрадисперсными частицами тугоплавких химических соединений. В этой связи исследование влияния частиц нитрида титана TiN на структуру и стойкость наплавленных сплавов к абразивному изнашиванию при нормальной и повышенных температурах, является актуальной задачей.

Разработан компонентный состав и технология производства порошкового модификатора (заявки на изобретение №2015143444, №2015143469), микрогранулы которого содержат нано- и микрочастицы нитрида титана TiN, сцементированные шлаковой фазой системы NaF-$BaCl_2$-CaF_2 в эвтектическом соотношении (масс. %) 55-35-10. Содержание частиц TiN в модификаторе составляло 20 масс.%. Модификатор в количестве от 1,6 до 5 масс.% применяли в составе экспериментальных порошковых проволок, с использованием которых производили дуговую наплавку в среде аргоноуглекислотной газовой смеси износостойкого сплава 400Х12М2Т2НР.

Сравнительно низкие (700-800 ºС) температуры в процессе изготовления модификатора, хорошая смачиваемость частиц TiN шлаковым расплавом, а также малое время межфазного взаимодействия компонентов модификатора обеспечивают минимизацию диффузии кислорода в частицы TiN. Это позволяет обеспечить высокую степень сохранности микро- и наночастиц TiN в исходном состоянии. Вместе с тем шлак системы NaF-$BaCl_2$-CaF_2 способен растворять оксид титана, обеспечивая активацию поверхности частиц TiN и выведение оксида из металлического расплава в процессе наплавки.

Растворно-диффузионные процессы, протекающие при взаимодействии частиц TiN с высокотемпературным (2200-2300 ºС) ме-

таллическим расплавом капли, обусловливают частичное растворение тугоплавких микрочастиц. Это приводит к уменьшению их размера, что способствует увеличению их влияния как центров кристаллизации, на которых при охлаждении металлического расплава формируются другие тугоплавкие химические соединения. Частицы TiN из состава модификатора, имеющие размер менее 100 нм, использованными методами электронной микроскопии не обнаружены, что может свидетельствовать об их полной диссоциации в реакционной зоне.

Исследование влияния модифицирования на структуру сплава 400Х12М2Т2НР показало, что под воздействием частиц TiN измельчаются эвтектические карбобориды $(Fe,Cr)_7(C,B)_3$ и резко возрастает количество мелких (1…4 мкм) карбидов $(Ti,Mo)C_{1-x}$ кубовидной формы. Причем с увеличением содержания модификатора в проволоке их объемная доля также увеличивается.

Установлено, что в центральных областях большинства карбидов $(Ti,Mo)C_{1-x}$ расположены образования размером 0,3…2 мкм округлой и кубической формы, причем округлые образования окружены переходной зоной шириной 100-150 нм. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что сохранившиеся от полного растворения частицы TiN округлой формы из состава модификатора, а также кристаллизовавшиеся из металлического расплава частицы TiN кубической формы являются зародышами, на которых происходит формирование карбидов $(Ti,Mo)C_{1-x}$.

Формирование высокодисперсной эвтектической карбоборидной матрицы, армированной высокотвердыми карбидами $(Ti,Mo)C_{1-x}$ обусловливает увеличение твердости и повышенную термическую стабильность сплава и наплавленных покрытий в условиях абразивного изнашивания при повышенных температурах. Твердость сплава увеличивается с 59 до 64 HRC, стойкость к изнашиванию закрепленным абразивом (по ГОСТ 17367-71) при температуре 20 °С возрастает на 14 %, стойкость к истиранию через абразивную прослойку при температуре 500 °С, измеренная по оригинальной методике, возрастает на 12 %.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-08-01276 и 16-38-00764, а также гранта Президента РФ № МК-4713.2016.8.

УСТАНОВЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ RE-СОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ NI_3AL И ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ИХ ЖАРОПРОЧНОСТИ

Базылева О.А.[1], Поварова К.Б.[2], Аргинбаева Э.Г.[1], Шестаков А.В.[1], Дроздов А.А.[2], Назаркин Р.М.[1], Антонова А.В.[2]

[1]*ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ,*
105005, Москва, ул. Радио, д. 17, *e-mail: elargin@mail.ru*

[2]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail:* aadrozdov76@mail.ru

Ключевые слова: интерметаллид Ni_3Al, монокристалл, температурный градиент кристаллизации, скорость кристаллизации, структура, мисфит.

Монокристаллические жаропрочные интерметаллидные сплавы на основе алюминида γ´Ni_3Al типа ВКНА(ВИН) привлекают внимание конструкторов моторостроительных заводов более низкой плотностью (~8 г/см^3), более высокой термической стабильностью при температурах до 1200°С, а также относительно низкой стоимостью, по сравнению с серийными жаропрочными никелевыми сплавами типа ЖНС. Монокристаллы рений содержащих сплавов ВКНА-25(ВИН1) (система легирования Ni-Al-Cr-Ti-Co-Re) и ВИН4 (система легирования Ni-Al-Cr-Ti-Co-Ta-Re имеют ячеисто-дендритную структуру. Дендриты представляют собой γ´-Ni_3Al матрицу, участки которой разделены прерывистыми прослойками γ-твердого раствора на основе Ni. В междендритных пространствах расположены первичные выделения γ´-Ni_3Al, которые иногда рассматривают как вырожденную эвтектику L↔γ´+γ. Настоящая работа посвящена изучению влияния таких параметров кристаллизации монокристаллов, как температурный градиент G и скорость кристаллизации R, на морфологию и размер структурных составляющих, мисфит γ/γ′ решеток, объемную долю γ' и γ-фаз и установление корреляции указанных технологических и структурных параметров с характеристиками прочности и жаропрочности Re-содержащих сплавов на основе алюминида никеля Ni_3Al типа ВКНА (ВИН).

Направленная кристаллизация монокристаллических отливок с КГО [111] (обеспечивает максимальные характеристики прочности

и жаропрочности) осуществлялась по режимам со следующими температурно-временными параметрами: (1) G =80°С/см, R= 5, 10 мм/мин; (2) G= 150°С/см, R= 2, 5, 10, 20 мм/мин. Размерное несоответствие кристаллических решеток γ' и γ-фаз (мисфит) рассчитывали по формуле: $D = ((a_\gamma - a_{\gamma'}) / a_\gamma) \cdot 100\%$, где a_γ – период решетки γ-фазы, $a_{\gamma'}$ – период решетки γ'- фазы. Определение кратковременной прочности, предела текучести и испытания на длительную прочность проводили на воздухе на стандартных образцах с соотношением длины рабочей части к её диаметру как l=5d.

Поскольку увеличение как температурного градиента G (°С/см), так и скорости кристаллизации R (мм/мин), приводит к уменьшению размера структурных составляющих, в настоящей работе структурно-временные параметры кристаллизации характеризовали скоростью охлаждения S= G R·(°С/сек), являющейся произведением обоих технологических параметров.

Исследования показали, что увеличение скорости кристаллизации, а значит, и скорости охлаждения, приводит к измельчению структурных составляющих сплава ВИН1 и снижению объемной доли γ´-фазы уменьшению мисфита γ´/γ.

Для получения структуры с содержанием γ´-фазы не менее 80% об., обеспечивающей термическую стабильность и высокотемпературную жаропрочность монокристаллов сплава, следует проводить процесс кристаллизации по режиму обеспечивающему охлаждение со скоростью S ~ 1 °С/сек, что можно сделать, регулируя либо скорость кристаллизации либо температурный градиент.

Влияние температурного градиента кристаллизации при изготовлении монокристаллов алюминидов никеля на их структурно-фазовое состояние и свойства исследовали на сплаве ВИН4. В отливках, полученных с G=150 °С/см, разделенные прослойками γ-фазы кубоиды γ´, характерные для КГО <001>, имеют более четкие границы, структура более фасетированная. Рентгеноструктурный анализ показал, что периоды кристаллических решеток, мисфит и объемная доля γ´ и γ-фаз образцов, полученных с одинаковыми скоростями охлаждения при разных G и R, находятся примерно на одном уровне.

Кратковременные и длительные испытания этих образцов в широком интервале температур показали, что, несмотря на дву-

кратное различие в градиентах и скоростях кристаллизации основные характеристики прочности и жаропрочности монокристаллов практически не различаются, несмотря на отмеченные в работе отличия в строении.

Очевидно, что такие структурные изменения, как размер, морфология, взаимное расположение фаз и строение межфазных границ в дендритах, а также формирующаяся дислокационная структура для монокристаллов с разными G и R, оказывают разнонаправленное действие на интенсивность диффузионных процессов на межфазных границах. Это, по-видимому, привело к выравниванию скоростей диффузии при одинаковых S, несмотря на некоторые структурные различия для разных G и R, и, в конечном счете, к близким характеристикам жаропрочности.

Вывод:

Варьируя температурный градиент и скорость кристаллизации при получении деталей с монокристаллической структурой методом направленной кристаллизации можно обеспечить равные значения скорости охлаждения металла, что позволяет сформировать оптимальные структурно-фазовые состояния, которые определяют высокие характеристики жаропрочности сплавов на основе алюминида никеля Ni_3Al типа ВКНА / ВИН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00271 мол_а, 16-38-00260).

В работе принимали активное участие Е.В. Колядов, В.В. Герасимов, А.Б. Ечин, Ю.А. Бондаренко, В.Г. Колодочкина.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ «ГОРЯЧЕЙ» ПРОЧНОСТИ КОКСА CSR НА ОСНОВЕ МАРОЧНОГО СОСТАВА ШИХТЫ

Бондаренко А.В., Ложкарева В.А., Боровских К.С., Десятникова В.Н.*, Шиляков А.В.*

Липецкий государственный технический университет, 398600 г. Липецк, ул. Московская, 30, antonina.bondarenko@gmail.com

**ПАО НЛМК, 398040, г. Липецк, пл. Металлургов, 2, al_shil65@mail.ru*

Ключевые слова: CSR, «горячая» прочность кокса, марочный состав шихты.

Повышение эффективности работы доменных печей в значительной степени определяется экономным расходом сырьевых и топливно-энергетических ресурсов. В этой связи снижение удельного расхода кокса на производство чугуна, сырьевых и энергетических затрат на производство кокса – одно из приоритетных направлений «черной металлургии», а важнейшим условием снижения расхода кокса следует считать повышение его качества. При снижении удельного расхода кокса в доменной плавке повышаются требования не только к его качеству, но и к стабильности показателей качества кокса.

Основное требование, предъявляемое к доменному коксу – высокое значение показателя «горячей» прочности кокса CSR, т.е. прочности кокса после реакции с диоксидом углерода при 1100°С. Показатель «горячей» прочности CSR более точно определяет качество кокса, поскольку характеризует его поведение в доменной печи при высоких температурах в процессе выплавки чугуна. Целью исследования является построение статистической модели для прогнозирования значений CSR исходя из марочного состава шихты (определяющих параметров модели) и показателя технического анализа шихты (дополнительных уточняющих параметров). Так как условия тушения кокса значимо влияют на прочностные характеристики, то и математические зависимости на основе регрессионного анализа строились отдельно для мокрого и сухого тушения.

Для изучения зависимости показателя CSR от марочного состава шихты для коксования угли были объединены по маркам в 3 группы:

1) угли спекающей основы (СО): Ж+ГЖ+ГЖО;

2) угли коксовой группы (КГ): К+КО+ОС;

3) угли отощающей присадки (ОП): КС+КСН.

Далее проведен статистический анализ внутри каждой группы для изучения влияние доли углей различных шахт и шахтогрупп на показатель CSR. Установлено, что деление на три укрупненные группы недостаточно для прогнозирования, и на основе общности регрессионных уравнений предложено выделить четыре подгруппы для мокрого тушения (три подгруппы для сухого тушения) внутри группы СО, две подгруппы внутри группы КГ. При анализе углей группы ОП четкого разделения на подгруппы по коэффициентам регрессионного уравнения не выявлено. Таким образом в основное уравнение вошли 7 независимых параметров для мокрого тушения (***p1 – p 4*** для СО, ***p5-p6*** для КГ и ***p7*** для ОП) и 6 независимых параметров для сухого тушения (***p1- p3*** для СО, ***p4-p5*** для КГ и ***p6*** для ОП.)

В качестве уточняющего уравнения для модели построена регрессионная зависимость, учитывающая влияние показателей технического, петрографического анализов шихты и пр. на значение ΔCSR – разности между фактическим значением прочности и рассчитанным по базовому уравнению на основе марочного состава шихты . На основании анализа были выбраны следующие показатели в качестве независимых переменных:

W^r_t – общая влага рабочей массы шихты, %;

A^d– зольность шихты на сухое состояние, %;

V^{daf}– выход летучих веществ на сухое беззольное состояние, %;

S_t^d – общее содержание серы на сухое состояние, %;

пластометрические показатели:

x – пластометрическая усадка, мм ;

y – толщина пластического слоя, мм;

Ив – индекс вспучивания, мм;

показатели петрографического анализа:

Vt – содержание витринита, %;

ΣОК – сумма отощающих компонентов, %;

R_o – показатель отражения витринита;

σR_o – среднеквадратичное отклонение по рефлектограмме.

Каждый из показателей технического анализа оказывает определенное влияние на реакционную способность кокса, поэтому в уравнении предложены нелинейные зависимости каждого параметра.

Таким образом прогнозирование значения «горячей» прочности включает следующие операции:

- Определение способа тушения для выбора траектории расчета
- Ввод данных по марочному составу и определение переменных $\boldsymbol{p_i}$
- Расчет значений CSR по базовому уравнению на основе марочного состава.
- Ввод показателей технического анализа и расчет уточняющего значения ΔCSR
- Суммирование полученных данных на предыдущих этапах для получения прогнозируемого значения «горячей» прочности кокса.

Точность расчетных значений по предложенным уравнениям превышает 94 %.

О ПОВЫШЕНИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Буров А.М., Даненко В.Ф.

Волгоградский государственный технический университет
400005, г. Волгоград, проспект В.И. Ленина, д. 28.
e-mail omd@vstu.ru

Ключевые слова: порошковая металлургия, легирующие компоненты, порошковая сталь, температура спекания, прочность сплава.

Актуальной задачей порошковой металлургии является получение изделий с высокими служебными свойствами. Применение в качестве исходного материала чистого железного порошка при изготовлении *конструкционных* деталей ограничено из-за низких прочностных свойств спеченного железа. В связи со сравнительно низкой прочностью и твердостью спеченных железных изделий, основная масса порошковых материалов на базе железа дополнительно легируется углеродом, под действием которого спеченное железо приобретает способность закаливаться и значительно повышать свою твердость и прочность. Кроме того, для повышения физико-механических свойств в железный порошок при приготовлении порошковой смеси вводят легирующие добавки (фосфор, медь, хром, никель, молибден), а спеченные изделия подвергают химико-термической обработке.

Введение меди в количестве 1,0–10 масс. % увеличивает предел текучести и временное сопротивление разрыву материала, но несколько снижает его пластичность и вязкость. Максимальная прочность на разрыв достигается при массовой доле меди 5–7 % и углерода 0,3 – 0,6%. Введение в шихту меди в виде порошков чистой меди нецелесообразно, так ее температура плавления 1083 °С и для снижения термодинамической устойчивости компонентов сплава необходимо осуществлять спекание при температуре 1100-1150 °С. Введение в шихту вместо меди бронзы Бр.010 позволяет снизить температуру спекания до 1060-1080 °С [1]. Температура плавления бронзы ~980 °С и спекание проходит в присутствии жидкой фазы, что положительно сказывается на растворении компонентов в железной матрице и на улучшении физико-механических свойств порошковой стали. При термической обработке присутствие меди

способствует замедлению распада аустенита и образованию тонкопластинчатого перлита.

Известно [2], что железографитовые материалы, содержащие сернистый цинк (до 4%), медь, серу, сульфиды, олово и т. п., могут работать при давлениях до 10-20 МПа и скоростях скольжения до 5-9 м/с. Целесообразность применения в качестве материала подшипников скольжения пористых спеченных порошковых сплавов плотность которых составляет 75-90 % от плотности аналогичных компактных сплавов [3] подтверждается данными анализа работоспособности подшипников скольжения в специализированных машинах [4].

Взаимодействие сульфидов с железной матрицей, осуществляемое при температурах более низких, чем температура их разложения в индивидуальном состоянии, оказывает влияние на характер образования структуры сплава. Наиболее приемлемой для *антифрикционных* изделий (подшипники скольжения) является перлитная структура с массовой долей связанного углерода около 1% и свободного графита — около 1,5%. При такой структуре допускаются наиболее высокие скорости и нагрузки при наименьшем износе подшипников. Пластинчатый перлит, представляя собой твердые включения пластин цементита в феррите, образует на поверхности трения зубчатый микрорельеф, по впадинкам которого хорошо поступает смазка.

В нашем случае введение в шихту сульфида цинка (ZnS) способствовало образованию в структуре мелкодисперсного перлита. В структуре порошковой стали, полученной из шихты, составленной из железа (Fe), бронзы (Бр.010), сульфида цинка (ZnS) и графита (C), отмечались участки (~30 %) которые классифицировались как перлит. Остальная площадь образца при травлении окрашивалась в темно-серые и светло-серые тона с избыточными выделениями внутри зерен. Микротвердость светло-серых участков составляла 1850-2850 МПа; они представляли твердый раствор меди и других легирующих элементов в железной матрице [5].

Сравнительный анализ свойств спеченных порошковых сплавов показал [1,4], что предел прочности модифицированного сплава СП50Д5 состава 0,5%C+6%Бр.010+(0,7-1,2)%ZnS+Fe(остальное), спеченного при температуре 1060-1080 °C, превышает в среднем на 25% аналогичную характеристику сплавов ПК40Д3К (ГОСТ

28378-89) состава (0,31-0,6)%C+(1-4)%Cu+(0,15-0,40)% S+Fe (остальное) и СП50Д5 состава 0,5%C+5%Cu+Fe (остальное), спеченных при температуре 1100-1150 °С. Улучшение прочностных и антифрикционных свойств модифицированного спеченного сплава обеспечит работу изделий из него на повышенных режимах.

Таким образом, введение в состав железографитовой шихты бронзы вместо меди и сульфида цинка позволяет улучшить физико-механические свойства спеченных порошковых сплавов и обеспечить повышенную работоспособность изготовленных из них конструкционных и антифрикционных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2386516 Российская Федерация, МПК B22F1/00, C22C33/02 / Шихта на основе порошка железа для получения спеченного материала / Скороход Г.Е., Буров А.М., Нестратов М.Ю. №2007138531/02; заявл. 16.10.2007; опубл. 20.04.2010.

2. Влияние легирования на физико-механическое взаимодействие и фрикционные характеристики порошковых материалов с твердыми смазками / В.А.Альтман [и др.] // Порошковая металлургия. 1980. №2. С. 67-69.

3. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: справочник / под ред. И.М.Федорченко. Киев: Наукова думка, 1985. 624 с.

4. *Буров А.М., Журавлева Е.А., Родин Е.Е.* Анализ работоспособности подшипников скольжения в специализированных машинах // Строительные и дорожные машины. 2014. №5. С.39-41.

5. *Буров А.М.* Модифицирование порошковых сплавов сульфидом цинка (ZnS) и его влияние на физико-механические свойства // Технология металлов. 2012. №5. С 23-25.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ТУГОПЛАВКИХ НАНОФАЗ С РАСПЛАВАМИ ЖЕЛЕЗА, СОДЕРЖАЩИХ СУРЬМУ

Бурцев В.Т., Анучкин С.Н., Самохин А.В.

ФГБУН ИМЕТ РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект 49
e-mail: burtsev@imet.ac.ru

Ключевые слова: расплав Fe-Sb, экзогенные наночастицы, ПАВ, рафинирование, примеси цветных металлов.

Введение. К 2020 г в РФ доли электростали и конверторного металла в балансе сталей составят 62% и 32% от общего выпуска объемом 53,65 млн. т. в 2013 г (январь-октябрь) [1], что определяет потребность в растущем количестве металлического лома и это приведет увеличению содержания вредных примесей цветных металлов (ПЦМ) в различных марках сталей и сплавов, что свидетельствует об актуальности проблемы. Сложность рафинирования металла в основном объясняется значительным сродством указанных примесей – поверхностно-активных веществ (ПАВ) к металлу матрицы и невозможностью удаления их обычными способами и поэтому требуется нетрадиционный подход для решения этой проблемы. Предложенная ранее гипотеза об адсорбционном удалении ПАВ с помощью введения в металл наночастиц тугоплавкой фазы (НЧТФ), позволяет рассмотреть новую возможность уменьшения содержания ПМЦ, проявляющих поверхностно-активные свойства [2].

Цель настоящего исследования состояла в изучении удаления Sb из модельных расплавов Fe-Sb-НЧТФ, исследовании влияния количества введенных НЧТФ на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с ПАВ, а также в изучении влияния НЧТФ на структурные свойства расплавов. В литературном обзоре работы подробно рассмотрели термодинамику расплавов системы Fe-Sb, термодинамику испарения сурьмы и ее соединений из расплавов системы Fe-Sb-O и свойства расплавов системы Fe–Sb и оценили возможные процессы удаления Sb из расплавов Fe.

Методика и материалы исследования. Выбор НЧТФ Al_2O_3 реализовали на основе известных термодинамических, кинетических, межфазных и других свойствах взаимодействия вещества в стандартных условиях с расплавами Fe (см. схему расчета [2]). НЧТФ

Al_2O_3 получали плазмохимическим методом со средним размером частиц $d_{ср.}$ 41 нм. Введение НЧТФ в металлический расплав проводили в виде брикета, приготовленного из смеси НЧТФ и микронного порошка Fe методом механохимии (Fe+НЧТФ(2,5 мас.%)). Подробно методика приготовления брикета, выплавка типичного модельного сплава Ме-примесь описана в [2]. Введение брикета в модельный расплав Fe-Sb проводили в вакуумной индукционной печи (ВИП) с последующей изотермической выдержкой (1620 °С) от 5 до 20 мин. при $P_{He+10\%H2}$=0,2 МПа. Нагрев и плавление металла контролировали оптическим пирометром ЭОП-66 и ПО «Экохром». После окончания опыта содержание [Sb] определяли на атомно-эмиссионном спектроскопе с индуктивно-связанной плазмой фирмы Jobin Yvon, модель «Ultima 2» с чувствительностью определения 0,0005 %.

Результаты опытов и их обсуждение. Гетерофазное взаимодействие. Всего провели свыше 10 плавок с 2 типами: сплавов Fe-Sb (0,095 %); Fe-Sb(0,095%) – НЧТФ Al_2O_3 (25-83 нм). На рис.1 приведены результаты гетерофазного взаимодействия НЧТФ с Sb расплавов Fe-Sb (рис.1а – зависимость [Sb]=$f(\tau)$ при доли НЧТФ в расплаве 0,12 мас. % и рис. 1б – зависимость [Sb]=f(%НЧТФ), где время выдержки в ВИП было равно 600 с.). Степень рафинирования Fe от Sb представили в виде α^{Sb} =(([Sb]$_{исх}$-[Sb]$_{кон}$)/[Sb]$_{исх}$), отн.% в зависимости от времени выдержки: при t = 300; 600; 900 и 1200 с., значения α^{Sb} составили 32; 28; 24 и 15 отн. %

Анализ результатов показал, что введение в расплав НЧТФ Al_2O_3 (25-83 нм) при изотермической выдержке 300-1200 с. привело к снижению [Sb] и максимальная степень удаления α^{Sb} = 32 отн. %

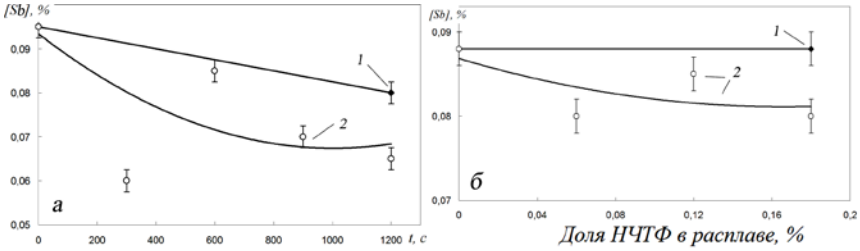


Рис. 1. Зависимость содержания Sb в системе Fe-Sb от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б):
1 – Fe-Sb; *2* – Fe-Sn-Al_2O_3 (25-83 нм).

Структурные свойства. Провели 6 опытов по определению поверхностного натяжения (ПН) и плотности расплава (ПР) методом большой капли с 5 материалами первого этапа работы: 1-Fe марки ОСЧ 6-2, 2 – Fe-Sb без введения НЧТФ, 3-(Fe-Sb)+НЧТФ Al_2O_3 (выдержка в ВИП-300с), 4-(Fe-Sb)+НЧТФ Al_2O_3 (выдержка в ВИП-600с), 5 – (Fe-Sb)+ НЧТФ Al_2O_3 (выдержка в ВИП-1200с).

Было проанализировано около 300 фотографий жидкой капли. по программам ПО Adobe Photoshop 7.0 и Drop ([3], расчет по методу Лапласа). Результаты этих расчетов значения ПН и ПР Fe, Fe-Sb, (Fe-Sb)+(НЧТФ Al_2O_3) в интервале 1750-1950К при p_{Ar}=0,1 МПа представили в виде уравнений $\sigma = f(T)$ и $\rho = f(T)$, где σ в мН/м, ρ в г/см^3, Т в К. Рассмотрение политерм σ расплавов систем Fe, Fe-Sb, Fe-Sb-(НЧТФ Al_2O_3) показало, что 1) все зависимости $\sigma = f(T)$ имеют традиционный линейный характер, 2) результаты опытов с расплавами Fe-Sb-(НЧТФ Al_2O_3) зависят от времени плавки в ВИП, что указывает на кинетические закономерности формирования структуры поверхностного слоя расплавов, 3) изменения значений коэффициента $\partial\sigma/\partial T$ имеют сложный характер с ростом выдержки расплава в жидком состоянии, 4) введение в расплав Fe-Sb НЧТФ в количестве 0,12 мас. % значительно (на 17 %) увеличивает значения σ^{1873K} по сравнению с опытами без НЧТФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сосковец О.Н.* Направления научно технического прогресса металлургии и сохранение ее конкурентноспособности на современном этапе и в перспективе. Сталь.2014. №3. с.23-25.

2. *Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Серов Г.В.* Взаимодействие наноразмерных частиц Al_2O_3 и TiN с ПАВ в расплаве на основе никеля. Физика и химия обработки материалов. 2009. №6. с.78-85.

3. *Krylov A.S. Vvedensky A.V., Katsnelson A.M., Tugovikov A.F.* Software package for determination of surface tension of liquid metals. Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. T. 845. P. 156-158.

ОБЪЕМНО-АМОРФИЗУЮЩИЕСЯ СПЛАВЫ Cu-Zr-Ti: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Быков В.А., Ягодин Д.А., Куликова Т.В., Шуняев К.Ю.

Институт металлургии УрО РАН, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена 10, e-mail: k_shun@mail.ru

Ключевые слова: объемно-аморфные сплавы Cu-Zr-Ti, стеклообразующая способность, плотность.

Исследование объемоаморфных металлических сплавов является одним из наиболее обширных и бурно развивающихся направлений современного материаловедения. Среди множества таких сплавов особое место занимают системы на основе Cu-Zr. Указанная система обладает уникальной стеклообразующей способностью. Это одна из немногих бинарных металлических систем для которой удается получить объемоаморфные образцы, обладающие отличными механическими свойствами, коррозионной стойкостью и высокой термической стабильностью. Небольшие добавки других металлов (Al, Ni, Ti, РЗМ и др.) приводят к увеличению стеклообразующей способности и возможности получения объемоаморфных сплавов с критической толщиной, достаточной для промышленного использования.

Основным вопросом является природа стеклообразующей способности Cu-Zr, а также ее зависимость от состава системы и концентрации добавок других элементов.

Как было сказано выше, интерес к сплавам на основе Cu-Zr, в первую очередь, обусловлен их стеклообразующей способностью. На сегодняшний день в доступной литературе отсутствует информация о ряде важнейших структурно-чувствительный свойств, таких как: теплопроводность, электропроводность, температуропроводность и плотность. Цель работы – провести комплексное экспериментальное исследование указанных свойств для тройных сплавов на основе Cu-Zr-Ti в кристаллическом и аморфном состоянии.

В настоящей работе исследована температурная зависимость плотности $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x = 0, 4, 6 ат.%) сплавов на дилатометре Dil 402C фирмы NETZSCH с использованием высокочувствительного датчика-преобразователя линейного перемещения. Эксперименты

на дилатометре проводили с постоянной скоростью нагрева и охлаждения 4К/мин в атмосфере высокочистого гелия. Исследуемые образцы синтезировали в электродуговой печи.

На рис. 1 представлены результаты измерения температурной зависимости плотности $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x = 0, 4, 6 ат.%) сплавов в твердом состоянии, полученные на дилатометре.

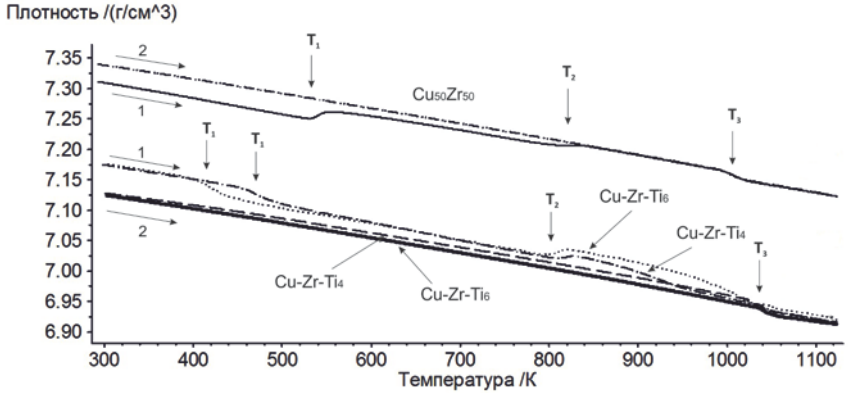


Рис. 1. Температурные зависимости плотности сплавов $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x= 0, 4, 6 ат.%)

На рис. 1 температуры T_{1-3} соответствуют следующим превращения: T_1 – начало мартенситного превращение при нагреве (As).; T_2– распад метастабильной фазы CuZr на $Cu_{10}Zr_7$ и $CuZr_2$; T_3– эвтектойдная реакция $Cu_{10}Zr_7 + CuZr_2 \leftrightarrow CuZr$.

Как видно из рисунка, кривые первого и второго нагрева не совпадаю. Это связано, в первую очередь, с наличием в исходных образцах фазы CuZr, которая при последующем медленном охлаждении не образуется.

В результате проведенных дилатометрических исследований установлено, что добавки титана в сплав $Cu_{50}Zr_{50}$ не приводят к существенным изменениям плотности сплавов $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x= 0, 4, 6 ат.%). Полученные значения плотности для $Cu_{50}Zr_{50}$ и $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x= 0, 4, 6 ат.%) различаются не более чем на 1%. Погрешность определения плотности геометрическим методом составляет 1.5%. В то же время, существенно понижается температура мартенситного превращения T_1 с увеличением содержания титана.

Таким образом, в данной работе, проведено исследование влияния титана на особенности мартенситного превращения и плотности сплавов $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x= 0, 4, 6 ат.%).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ гранта 16-02-00835).

СОЛЯНОКИСЛОТНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ БОКСИТОВ

Валеев Д.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: dmvaleev@yandex.ru

Ключевые слова: боксит, соляная кислота, глинозем, автоклавное разложение.

Одной из первоочередных задач дальнейшего развития алюминиевой промышленности в нашей стране является увеличение сырьевых ресурсов для производства глинозема. До недавнего времени промышленность России ориентировалась на переработку бокситов с высоким кремниевым модулем ($\mu_{Si} > 7$), которые находятся в Австралии, Южной Америке и Африке. Однако, в нашей стране существуют огромные запасы низкосортных бокситов ($\mu_{Si} < 7$), каолинов и глин, которые до настоящего времени не перерабатывались Это связано с отсутствием технически рациональной и экономически выгодной технологии для получения оксида алюминия их такого сырья.

На основании анализа преимуществ и недостатков альтернативных способов (сернокислотный, азотнокислотный, аммонийный, фторидный) для переработки высококремнистого сырья на глинозем сделан вывод о целесообразности использования солянокислотного способа. Он является наиболее совершенным из числа ранее предложенных и активно развивается в ведущих алюминий добывающих странах (Россия, Китай, Канада, Норвегия, Австралия).

Новизна нашего исследования заключается в применении автоклавное разложение для перевода алюминия в раствор. Это позволяет отказаться от предварительного обжига руды (сложного по технологии и аппаратурному оформлению) при сохранении высокого извлечения алюминия в раствор и получить в одну стадию высокоэффективные смешанные коагулянты на основе гидроксохлоридов алюминия и железа.

Разложение проводили в титановых ампульных автоклавах объёмом 36 см^3, установленных в термостат. Перемешивание пульпы

обеспечивалось вращением автоклава «через голову». Внутрь ампулы были вставлены фторопластовые стаканы для предотвращения взаимодействия соляной кислоты со стенками автоклава. Растворение боксита проводили соляной кислотой с концентрацией 10–30% при температурах 150–200 ºС при продолжительности 1–3 часа. Время нагрева от 25 ºС до заданной температуры составляло 45 мин. Заданная температура поддерживалась автоматически с точностью ±1 ºС. По окончании опыта ампульные автоклавы охлаждали в течение 10 минут в проточной холодной воде. Далее раствор отделяли от твердого остатка на вакуум-фильтре. Остаток промывали дистиллированной водой, затем сушили при 110 ºС в сушильном шкафу в течение двух часов. Полученные растворы, промывные воды и твердый остаток анализировали на содержание Al, Fe и примесных элементов. Термодинамическое моделирование автоклавного процесса проводили на программе «Селектор».

В результате на основании экспериментальных данных были определены кинетические характеристики процесса: энергия активации, порядок по реагенту, константа скорости реакции. Выдвинуто предположение о наличие твердых пленок кремнезема препятствующих диффузии реагента в зону реакции. Построена компьютерная модель и определен состав кислых растворов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ВТМО И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ

Вихарева Т.В., Фомина О.В., Калинин Г.Ю., Петров С.Н., Зисман А.А.

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»

Ключевые слова: азотсодержащая аустенитная сталь, термомеханическая обработка, термическая обработка, вторичные фазы.

Одной из важнейших проблем получения надежных изделий и конструкций является необходимость создания контролируемых технологических процессов производства конструкционных сталей, обеспечивающих получение стабильных механических свойств в серийном производстве.

Известно, что для аустенитных сталей, не имеющих полиморфного превращения, структурообразование в процессе горячей деформации происходит за счет двойникования, рекристаллизации и фрагментации. На формирование однородной мелкозернистой структуры также сильное влияние оказывает распределение и морфология вторичных фаз, выделяющихся в процессе обработки. Основными технологическими параметрами термомеханической обработки являются: температура и скорость деформации, продолжительность междеформационных и последеформационных пауз, а также скорость охлаждения [1]. В реальных условиях термомеханической обработки (ТМО) все перечисленные параметры влияют на структуру и свойства одновременно. Некоторые из них взаимосвязаны и не могут быть изменены по причине конструктивных особенностей используемого оборудования [2].

Нередко после прокатки для получения требуемых механических свойств необходимо проведение термической обработки (ТО) для некоторого разупрочнения стали, а также растворения выделившихся частиц. Поэтому представляется целесообразным провести исследования влияния выделяющихся вторичных фаз на процессы структурообразования при горячей прокатке и последующей ТО.

Материалом для исследований служили образцы (размером ∅ 5 мм и длиной 10 мм), изготовленные из листового проката высокопрочной коррозионностойкой азотсодержащей стали марки

04Х20Н6Г11М2АФБ аустенитного класса, полученной методом ЭШП. Основу этой стали составляет хромомарганцевоникелевая композиция, включающая азот (0,45 %) как основной легирующий элемент, а также сильные карбидо- и нитридообразующие элементы, такие как V, Nb [3,4].

Исследованы процессы растворения вторичных фаз (нитридов, карбидов и карбонитридов) при прямом нагреве до температуры предполагаемой термической обработки, а также их формирование при последующем охлаждении. В результате проведенных исследований было определено, что после изотермической выдержки в температурном интервале от 1000 до 1150 ^{0}С при скорости охлаждения 0,5 ^{0}С/с выделившиеся частицы вторичных фаз располагаются преимущественно по границам зерен, при этом с повышением температуры обработки количество частиц уменьшается. С увеличением скорости охлаждения до 25 ^{0}С/с в интервале температур 1100-1150 ^{0}С частицы располагаются, в основном, в теле зерна. При всех исследованных режимах в температурном интервале 1000 – 1100 ^{0}С осуществляется процесс статической рекристаллизации. При температуре 1150 ^{0}С наблюдается отчетливо выраженная неоднородность структуры по размеру зерна, наряду с крупными зернами (150-200 мкм) сосредоточены более мелкие зерна (30-40 мкм).

Установлены температурные интервалы выделения и характер распределения в структуре вторичных фаз в исследуемой стали без деформации и после деформационной стимуляции. Микроструктура образцов после изотермических выдержек в интервале температур 1050 – 700 ^{0}С без деформации состоит из крупных равноосных зерен аустенита (0-1 балл) с двойниками отжига. Определено, что наибольшее количество вторичных фаз, расположенных преимущественно на границах, выделяется после изотермических выдержек при 750 и 950 ^{0}С.

При проведении деформирования в интервале температур 900-1100 ^{0}С установлено, что с увеличением относительной степени деформации с 10 % до 30 % происходит стимуляция выделения частиц вторичных фаз за счет увеличения дефектности структуры. При уменьшении скорости охлаждения количество выделившихся частиц увеличивается преимущественно по границам зерен. С увеличением температуры испытания и степени деформации реализуются процессы разупрочнения, количество выделений вторичной фазы уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Грачев С.В., Бараз В.Р., Богатов А.А.* и др. Физическое металловедение. – Екатеринбург: Изд-во УГТИ-УПИ, 2001, 534 с.

2. *Малышевский В.А., Калинин Г.Ю., Фомина О.В., Вихарева Т.В., Круглова А.А.* Особенности формирования структуры азотсодержащей стали при термодеформационном воздействии и ее взаимосвязь с механическими свойствами// Электрометаллургия, № 9, 2014, с. 23-31

3. *Калинин Г.Ю., Мушникова С.Ю., Е.В.Нестерова, Харьков А.А.* Исследование структуры и свойств высокопрочной коррозионностойкой азотистой стали 04Х20Н6Г11М2АФБ.//Вопросы материаловедения, 2006, №1(45), с. 45-54.

4. *Горынин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А., Калинин Г.Ю., Мушникова С.Ю., Малахов Н.В., Ямпольский В.Д.* Создание перспективных принципиально новых коррозионностойких корпусных сталей, легированных азотом // Вопросы материаловедения, 2005, № 2 (42), с.40-55.

ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД СЕРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Гаврилов А.С., Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Зеленин Е.А., Реутов Д.С.

ИМЕТ УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.
e-mail: Vatolin@imet., bd-chalezov@yandex.ru

Ключевые слова: кучное выщелачивание, никель, кобальт, окисленные никелевые руды.

В России окисленные никелевые руды (ОНР) находятся в месторождениях Южного (Буруктальское, Орско-Халиловское) и Среднего Урала (Серовское). Всего на Урале известно 84 месторождения с ресурсами 6,9 млн.т.

Месторождения ОНР характеризуются сложностью состава и полным отсутствием вкраплений никелевых силикатов в кусках руды, что может быть объяснено, прежде всего, механизмом образования (ОНР), которые являются продуктами выветривания ультраосновных пород, состоящих в основном из гидросиликатов магния, железа, и 0,2-0,3% никеля [1].

На данный момент основными способами переработки окисленных никелевых руд являются пирометаллургический и гидрометаллургический способы. Гидрометаллургическим способом в настоящее время перерабатывается 35-40% ОНР главным образом на заводах в Кубе, в Австралии, Китае.

К преимуществам гидрометаллургии относят, прежде всего, снижение степени загрязнения окружающей среды, улучшение условий труда, возможность автоматизации технологических операций наряду с более низкой энергоемкостью. Все вышеперечисленное обеспечивает гидрометаллургическим процессам широкие перспективы дальнейшего развитиях [3].

В последние десятилетия широкое распространение в мире получили аммиачно-карбонатная схема переработки руды (Nicaro, Moa Bay), включающая восстановительный обжиг руды с последующим выщелачиванием аммиачно-карбонатным раствором и восстановлением никеля сероводородом, а также кислотная схема (Murrin Murrin, Cawse), включающая автоклавное выщелачивание

руды водным раствором серной кислоты с получением растворов и последующим осаждением никеля и кобальта из них [1].

Ведутся исследования таких способов как биовыщелачивание никеля из руд и извлечение никеля из растений Alusium Murale [2].

Извлечение никеля из растений Alusium Murale подробно описанное в работе Р. Барбаруха и др. предполагает обработку собранных в период цветения растений серной кислотой с последующей экстракцией никеля и кобальта из растворов с помощью CYANEX 272 .

Однако все описанные способы сложны и требуют дорогостоящих реагентов. Необходимо найти наиболее дешевый и простой способ извлечения никеля из окисленных никелевых руд (ОНР).

Одним из наиболее экологичных и перспективных способов по нашему мнению является кучное выщелачивание.

В ИМЕТ УрО РАН ведутся исследования по сернокислому выщелачиванию никеля и кобальта из ОНР Серовского месторождения с последующей переработкой растворов.

Было установлено, что на ранних этапах выщелачивания (до 30%) использование выщелачивающих растворов с концентрацией серной кислоты 15 г/дм^3 в значительной степени интенсифицирует процесс выщелачивания никеля и кобальта, а также позволяет получить не только более концентрированные по никелю и кобальту растворы, но и снизить концентрацию железа за счет оборотов без доукрепления растворов.

На стадии 40-50% извлечения, концентрацию серной кислоты снижаем до 10 г/дм^3 что позволяет снизить расход кислоты на выщелачивание при сохранении достаточно высоких темпов выщелачивания.

На стадии 60-70%-ного извлечения выщелачивание проводим растворами серной кислоты с концентрацией 5 г/дм^3. В результате были получены безжелезистые растворы, г/дм^3: 2,5 Ni; 0,09 Co; 0,02 Fe; 11,8 Mg; 2,43Mn; 4,17 Al.

При извлечении более 70% никеля и кобальта выщелачивание следует вести с паузой более 7- 10 суток с целью избежать затруднений с перколяцией растворов.

Были достигнуты извлечения по никелю и кобальту в большом и малом перколяторах 52 %Ni, 62,7%Co и 72 %Ni, 82% Co соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Резник И.Д.* Никель: В 3т. Т 2. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд./ Резник И.Д.,Ермаков Г.П , Шнеерсон Я.М.– М: ООО «Наука и технологии», 2004 – 468 с.

2. *Barbaroux R., Mercier G., Blais J.F., Morel J.L., Simonnot M.O.* A new method for obtaining nickel from the hyperaccumulator plant Alyssum murale. Separation and Purification Technology 83. 2011. P.57-65.

3. *Береговский В.И.* Металлургия никеля. Учебное пособие для школ и курсов мастеров./ В. И. Береговский, Н.В. Гудима. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. М: 1956. 355 с.

4. *Халезов Б.Д., Чувашов П.Ю., Ватолин Н.А., Петрова С.А., Захаров Р.Г.* Исследования кучного выщелачивания окисленных никелевых руд Серовского месторождения. // Материалы XVI Международной научно-технической конференции, Екатеринбург, 2011, с.53-58.

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАКА ОТ РАФИНИРОВАНИЯ СВИНЦА С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНОЙ СУРЬМЫ

Гимгин С.В.[1], Краюхин С.А.[1], Мамяченков С.В.[2]

[1] *АО «Уралэлектромедь», 624091, Россия, Свердловская область, г. Верхняя Пышма, проспект Успенский, д.3, e-mail: s.gimgin@elem.ru*

[2] *Уральский Федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д.19*

Ключевые слова: шлак, сурьма, свинец, рафинирование, электролиз.

В работе исследован методами рентгенофазового и химического анализа сурьмянистый шлак (промпродукт), получаемый в процессе рафинирования свинца. Рассмотрены варианты селективного выщелачивания сурьмы из шлака и определены оптимальные параметры процесса. В процессе сульфидно-щелочного выщелачивания получен раствор, содержащий более 50 г/дм^3 сурьмы, из которого методом электроэкстракции выделен катодный осадок сурьмы (98,5 % Sb).

Рентгенофазовый анализ проводили на двухлучевой электронно-ионной рабочей станции ZEISS CrossBeam AURIGA с автоэмиссионным источником электронов, при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для формирования изображений использовалась регистрация вторичных электронов (топографический контраст). Определение элементного состава проводилось методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием системы Oxford Instruments INCA Energy350 с кремний-дрейфовым (SDD) детектором X-Max 80. Количественный химический анализ проведен по методике коррекции «$\varphi\rho Z$» с использованием внутренних эталонов программного обеспечения Oxford INCA.

Анализ промпродукта свинцового производства проводили полуколичественным рентгено-флуоресцентным методом на приборе Spectro XEPOS и атомно-абсорбционным методом на ААС Shimadzu – 7000. Содержание сурьмы в данном промпродукте составило порядка 25 %. Кроме того, в продукте обнаружено повышенное содержание (более 10 %) цинка. Содержание остальных примесей, находилось на ожидаемом уровне: Pb, Fe – не более 5 %; As, Sn и Cu – суммарно не более 0,5 %.

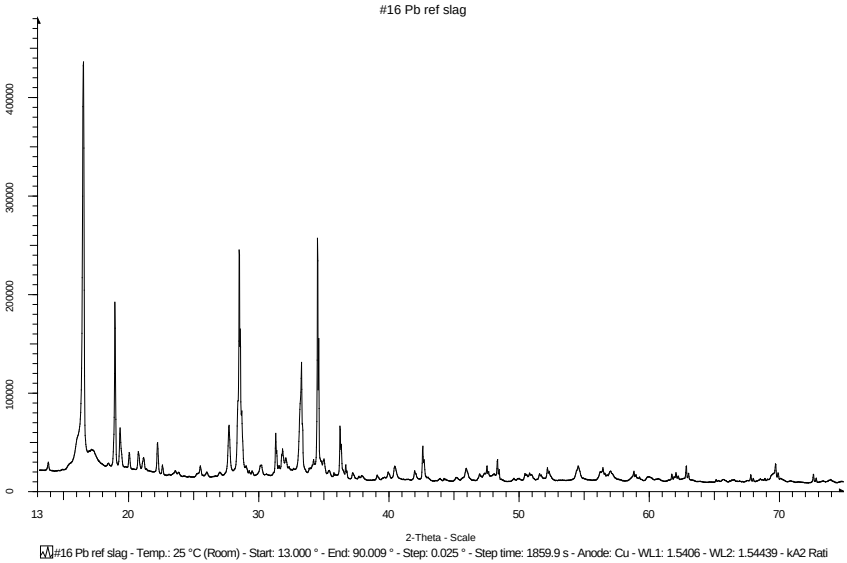


Рис. 1. Исходная дифрактограмма пробы шлака от рафинирования свинца (проба 2015 г)

Таблица. Фазовый состав пробы шлака от рафинирования свинца (проба 2015 г)

Химическая формула	Название фазы	Пространственная группа	Кристаллическая решетка
$NaSb+5(OH)_6$	Mopungite, syn	P42/m (84)	Тетрагональная
PbS	Galena	Fm-3m (225)	Кубическая
Sb_2O3	Valentinite	Pccn (56)	Орторомбическая
Sb2O3	Senarmontite	Fd-3m (227)	Кубическая
ZnO	Zincite	P63mc (186)	Гексагональная

В результате проведения рентгено-фазового анализа выявлено, что сурьма в шлаке присутствует в степени окисления +3 и +5.

По результатам обзора литературы, с целью определения оптимальных параметров выщелачивания сурьмы из данного промпродукта, к проработке были приняты следующие способы выщелачивания сурьмы из шлака:

1. Сульфидно-щелочное выщелачивание;
2. Выщелачивание с использованием раствора соляной кислоты;

3. Глицератное выщелачивание сурьмы в щелочной среде.

В результате проведения исследований удалось селективно перевести сурьму в раствор на 91,3-93,4 %. Были определены оптимальные параметры растворения шлака: 200 г/дм^3 Na_2S, 30 г/дм^3 NaOH, температура выщелачивания 95 ^{0}C, перемешивание 300 об/мин, соотношение Т:Ж=1:5, время выщелачивания 4 ч. При этом был получен раствор после выщелачивания, с содержанием сурьмы более 50 г/дм^3.

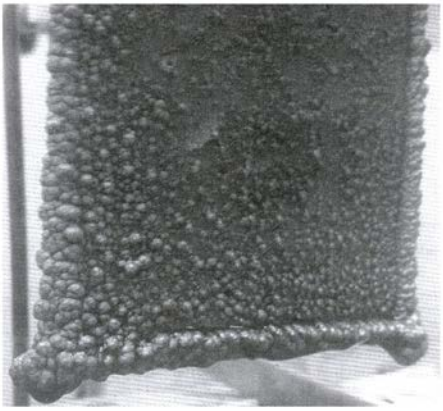


Рис. 2. Образование катодного осадка сурьмы

На следующем этапе был отработан режим получения товарной сурьмы из раствора после выщелачивания шлака от рафинирования свинца. Для электроэкстракции сурьмы использовали аноды и катод из нержавеющей стали. В процессе проведения экспериментов катодная плотность тока составляла 400 А/м^2, анодная плотность тока составляла 1600 А/м^2, время электроэкстракции – 24 часа. Образование катодного осадка изображено на рисунке 2.

В результате проведения электроэкстракции получен катодный осадок с содержанием сурьмы 98,5 %, что соответствует товарной сурьме марки Су2.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ ВАНАДАТНЫХ РАСТВОРОВ

Гончаров К.В., Садыхов Г.Б., Гончаренко Т.В., Олюнина Т.В., Смирнова В.Б.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: goncharov-imet@mail.ru

Ключевые слова: ванадиевый шлак, сернокислотное выщелачивание, высокочистый пентаоксид ванадия

Пентаоксид ванадия с содержанием ≤98,5% V_2O_5 в основном используется для производства феррованадия и других сплавов в черной металлургии. В цветной металлургии (производство титановых сплавов и др.) и химической промышленности используются чистые марки пентаоксида ванадия, содержащие до 99,5% и выше V_2O_5.

Ожидается, что для производства титановых сплавов и ванадиевых аккумуляторов в ближайшие годы потребуется увеличение производства чистых марок V_2O_5 в мире примерно на 20 тыс. тонн/год.

Товарный пентаоксид ванадия зарубежных компаний содержит 98-98,5% V_2O_5. В России производство чистого V_2O_5 практически отсутствует (в небольшом количестве его получают при очистке тетрахлорида титана на предприятии АВИСМА). Корпорация ВСМПО-АВИСМА для производства титановых сплавов чистый пентаоксид ванадия импортирует из США.

В России пентаоксид ванадия содержит 90-94% ОАО «Ванадий-Тула» В нашей стране производство ванадиевой продукции осуществляется только на ОАО «Ванадий-Тула» по известково-сернокислотной технологии с получением технического пентаоксида ванадия (90-94% V_2O_5). На Чусовском металлургическом заводе из-за отсутствия сырья производство V_2O_5 прекращено.

Учитывая актуальность проблемы в ИМЕТ им. Байкова РАН проведены научные исследования для разработки нового процесса получения чистого V_2O_5 при переработке по известково-сернокислотной технологии конвертерных ванадиевых шлаков, а также полученных нами титанованадиевых шлаков [1-4]. Особенностью данного процесса является предварительная очистка кис-

лых ванадатных растворов после выщелачивания обожженного шлака от примесных компонентов с использованием в качестве осадителя карбоната аммония – $(NH_4)_2CO_3$.

Для очистки использованы слабокислые (pH = 2,5) ванадатные растворы с концентрацией V_2O_5 в пределах 20-50г/л. Содержание основных примесных компонентов, (г/л): MnO – 6,3-12,7, CaO – 0,9-1,2, SiO_2 – 0,37-0,7, Cr_2O_3 – 0,2-0,4, Fe_2O_3 – 0,05-0,1, Al_2O_3 – 0,05-0,1. В качестве реагента для осаждения примесей использовали раствор карбоната аммония с концентрацией 200 г/л.

В работе определены оптимальные параметры процесса очистки ванадатного раствора от примесей, такие как продолжительности перемешивания, общий расход и скорость подачи карбоната аммония. Полученные результаты показывают, что увеличение степени осаждения Mn и снижение потерь ванадия происходят только до мольного отношения $(NH_4)_2CO_3 : V_2O_5$, = 2:1. При дальнейшем увеличении количества осадителя наблюдается повышение потерь ванадия и снижение степени осаждения марганца. Вероятно, это связано с образованием при избытке ионов NH_4^+ аммиачных комплексов марганца. Также установлено, что увеличение скорости подачи осадителя приводит к возрастанию степени осаждения марганца и снижению потерь ванадия.

Изучено влияние длительности перемешивания на осаждение примесей и потери ванадия. Установлено, что при достаточном количестве осадителя длительность перемешивания не оказывает существенного влияния на процесс осаждения примесей и потери ванадия. Увеличение времени с 15 до 60 мин. позволяет повысить степень осаждения примесей на ≈1,3 % и снизить потери ванадия на ≈0,4 %.

Из раствора, полученного после очистки от примесей в оптимальных условиях, было проведено осаждение ванадия гидролитическим способом. Осадок поливанадата аммония фильтровали, промывали горячей водой, сушили и прокаливали при температуре 500^0C.

Результаты исследований показали, что предварительная химическая очистка ванадатных растворов от примесей позволяет получить продукт, содержащий до 99,7% V_2O_5. По содержанию примесей полученный продукт не уступает чистому пентаоксиду ванадия из США, и лучше, чем марка ВНО-0 (ГОСТ: ТУ – 48-4-429-82). Он

успешно может быть использован для производства различных высококачественных сплавов, в частности сплавов титана, в химической и других областях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В.* Особенности фазового состава ванадийсодержащих титановых шлаков от восстановительной плавки титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения. // Металлы, 2010, № 4, с.3-10.

2. *Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Гончаренко Т.В, Олюнина Т.В.* Особенности фазовых превращений при окислении кальцийсодержащих титанованадиевых шлаков и их влияние на образование ванадатов кальция. // Металлы, 2013. № 2. С.3-11.

3. *Гончаров К.В.* Особенности применения метода прямого получения железа при переработке титаномагнетитового концентрата / К.В. Гончаров, Г. Б. Садыхов, Т.В. Гончаренко, Т.В. Олюнина // Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство: сб. материалов XII всероссийской научно-практической конференции. – Старый Оскол: – 2015, – Т. 1, – С. 43-48.

4. *Гончаров, К.В.* Влияние фазового состава титанованадиевых шлаков на извлечение ванадия / К.В. Гончаров, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко // Функциональные нано материалы и высокочистые вещества: сб. докл. III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Перспективные материалы. – М: – 2011, – спец. вып. №11. – С. 135-139.

5. *Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Добош В.Г., Рабинович М.Е., Красненко Т.И.* Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН, 2005, 416 с.

АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛЕЙ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ВЫТЯЖКИ

Горкуша Д.В., Комолова О.А., Григорович К.В., Каменев А.А.

ФГОУ ВПО НИТУ МИСиС,
Москва, Ленинский пр., 6, gorkushadmitry@gmail.com

Ключевые слова: анализ технологии, внепечная обработка, IF стали, содержание углерода, азота, кислорода серы.

Выбор марок сталей, которые используются в кузове современного автомобиля, осуществляется на основе норм безопасности, эксплуатационных характеристик и экономических критериев для каждой отдельной детали. Для обеспечения прочности кузова используется BH-эффект – повышение прочности стали при горячей сушке [1]. Увеличение прочности достигается за счет процесса закрепления растворенных свободных атомов углерода на дислокациях в процессе низкотемпературного отжига. Сложность технологии производства стали класса BH заключается в том, что необходимо весьма точно обеспечить заданное содержание азота и углерода в металле ([N]<0,0015%, [C]<0,0030%) и соответствующие концентрации микролегирующих элементов Nb, Ti, Al. При производстве IF BH сталей необходимо обеспечить удаление азота из металла до заданных значений и не допустить попадания его из внешней среды, потому что диффузия азота в места дислокаций происходит даже во время хранения стали при комнатных температурах [2] и избыточное содержание азота в стали приводит к возникновению концентраторов напряжения. При условии обеспечения низкого содержания азота в металле, BH-эффект обеспечивается за счет содержания растворенного углерода [3-4].

В работе проведен комплексный анализ существующей технологии выплавки и внепечной обработки IF стали в кислородно-конвертерном цехе ОАО «ММК». По всей технологической цепочке (конвертер → вакууматор → ковш-печь → МНЛЗ) были отобраны и проанализированы пробы металла, получены результаты по химическому составу проб металла, содержанию газов (N, O) и количеству неметаллических включений (Рисунок 1). Содержание неметаллических включений в металле было определено с помощью метода фракционного газового анализа.

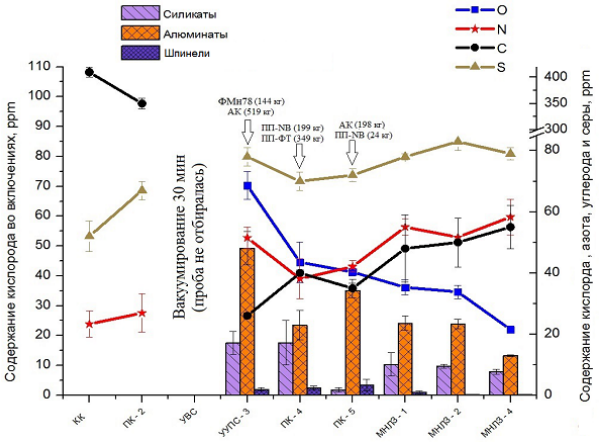


Рис. 1. Содержание кислорода в различных типах неметаллических включений, азота, углерода и серы в отобранных пробах металла, плавка 1. (ФМн78 – ферромарганец, АК – алюминиевая катанка, ПП-NB – порошковая проволока ниобия, ПП-ФТ – порошковая проволока ферротитана)

В результате анализа действующей технологии показано:

- Наименьшее содержание азота наблюдается после выплавки стали на кислородном конвертере, далее содержание азота увеличивается при взаимодействии металла с дугами при электронагреве в ковше-печи. На этапе циркуляционного вакуумирования содержание азота в стали не уменьшается, это говорит о недостаточной эффективности вакуум-углеродного раскисления. Наблюдается незначительное снижение азота при вводе в сталь ферротитана за счет удаления нитридов титана в шлак. На этапе разливки содержание азота в стали увеличивается, что говорит о неэффективности мероприятий по защите стали от вторичного окисления.
- Минимальное содержание углерода (25 ppm) достигается при обработке металла на циркуляционном вакууматоре, далее при вводе ферросплавов содержание углерода возрастает. Содержание углерода повышается (≈15 ppm) на этапе разливки при взаимодействии металла со шлакообразующими смесями.
- Металл значительно загрязнен оксидными (рис.2) и нитридными (рис.3) неметаллическими включениями, что отрицательно влияет на качество готовой продукции.

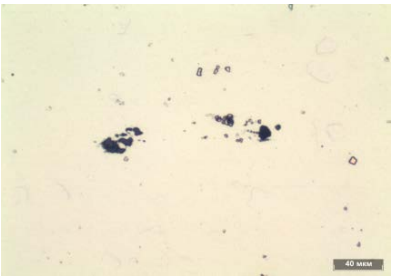


Рис. 2. Оксидные неметаллические включения

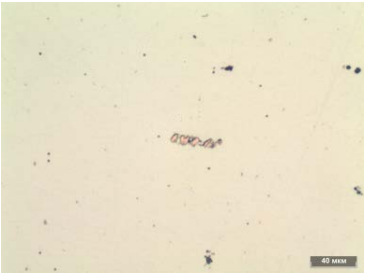


Рис. 3. Строчка нитридов в образце готовой стали.

Для определения возможности проведения альтернативных вариантов раскисления, с целью снижения содержания неметаллических включений в металле, были выполнены термодинамические расчеты комплексного раскисления IF стали. В качестве раскислителей были взяты: алюминий (по существующей технологии), алюминий и барий, алюминий и кальций. Проведенные расчеты показали, что использование барий- и кальцийсодержащих лигатур позволяет получить минимальное содержание кислорода в стали при оптимизации морфологии неметаллических включений.

Также рассмотрен вариант альтернативного ведения процесса внепечной обработки без использования агрегата ковш-печь.

ЛИТЕРАТУРА:

1. P. Elsen and H. P. Hougardy. Steel Research, Vol. 64, 1993, pp. 431 – 436

2. William C. Leslie. The Physical Metallurgy of Steels. TechBooks, 1991, p. 396.

3. L.J. Baker, S.R. Daniel and J. D. Parker. Materials Science and Technology, Vol. 18, 2002, pp. 355 – 367

4. *Филлипов Г.А., Родионова И.Г.* Пути повышения потребительских свойств сталей для автомобилесторения // Международный семинар «Современные достижения в металлургии производства сталей для автомобильной промышленности», 2006// стр. 144-149.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛА СЛИТКА ИЗ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ МАЛОМАГНИТНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ

Грибанова В.Б., Калинин Г.Ю.

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49, E-mail: mail@crism.ru

Ключевые слова: азотсодержащая сталь, литая структура, ликвация, трещинообразование.

Разработка высокопрочных маломагнитных азотсодержащих сталей в настоящее время является актуальной задачей в связи с рядом перспектив, открывающихся при внедрении этих сталей в технические проекты. Легирование азотом обеспечивает высокую технологическую пластичность и повышенный предел текучести, улучшает циклическую прочность, износостойкость и коррозионную стойкость.

В процессе изготовления поковок из высокопрочной маломагнитной азотсодержащей стали специалисты ФГУП «ЦНИИ «Прометей» и ООО «ОМЗ-Спецсталь» столкнулись с рядом проблем, одной из них является – повышенное трещинообразование. Трещины – наиболее часто встречающийся дефект поковок [1]. Причинами их образования могут служить следующие факторы [2]: 1) низкое качество литой заготовки; 2) неверно подобранные режимы ковки и термообработки; 3) несоблюдение технологии ковки. Работа проводилась с целью устранения возможных причин возникновения трещин при воздействии различных режимов пластической деформации и высоких температур, обеспечения гомогенной структуры аустенита [3], получения требуемых механических свойств, высокой пластичности и вязкости. В представленной работе было выполнено комплексное исследование металла литого опытного слитка массой 4,65 т. из высокопрочной азотсодержащей стали, изготовленного на ООО «ОМЗ-Спецсталь».

Исследование макроструктуры осевого темплета показало, что в слитке сформировалась открытая усадочная раковина, сосредоточенная в прибыли, глубиной ~70 мм. Макроструктура в поверхностном слое слитка плотная без крупных усадочных дефектов, газовых пузырей, флокенов, плен и расслоений металла, в центральной части выявлена усадочная пористость.

Исследование химического состава показало незначительную химическую неоднородность. Степень ликвации углерода по высоте слитка в осевой зоне составляет 21%, что наиболее значительно по сравнению с другими элементами. В результате проведенной работы были получены результаты механических испытаний в различных сечениях слитка из азотсодержащей стали в исследуемом состоянии. Проведены металлографические исследования проб металла слитка для оценки микроструктуры, фрактографических и рентгеноспектральных исследований изломов образцов, неметаллических включений. Исследовано влияние термической обработки на структуру и механические свойства.

Проведенные исследования показывают, что для повышения качества поковок, изготавливаемых из слитков высокопрочной маломагнитной коррозионностойкой азотсодержащей стали, необходимы корректировка процесса изготовления слитка (изменение размера прибыльной части и схемы разливки металла), а также отработка технологического процесса термической обработки и ковки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Нехендзи Ю.А.* «Стальное литье». М.: Гос. научно-техническое изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1948 г., 757 с.

2. *Бибиков Е.Л., Ильин А.А.* «Процессы кристаллизации и затвердевания». М: Альфа-М, 2013 г.,353 с.

3. *Голод В.М., Емельянов К.И., Орлова И.Г.* «Дендритная микронеоднородность литой стали: обзор проблем и их компьютерный анализ», Черные металлы, 2013г., № 9, с. 25-32.

ТЕХНОЛОГИИ ИЗМЕНЕНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПОТОКОВ ГАЗОВОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

Григорович К.В., *Петров Л.М., *Иванчук С.Б., Спрыгин Г.С., Химюк Я.Я.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, 119334, г.Москва, Ленинский пр-т, 49, E-mail:grigorovichkv@gmail.com

**Открытое акционерное общество «Национальный институт авиационных технологий», 117587, г.Москва, ул. Кировоградская,3, E-mail:plm@niat.ru*

Ключевые слова: поверхностный слой, газовая и металлическая плазма, твердость, количественный послойный анализ.

Надёжность работы деталей из конструкционных металлических материалов во многом определяется качеством поверхностного слоя, формируемого в процессах различных видов поверхностной обработки. Особое внимание следует уделить влиянию потоков газовой плазмы на изменение свойств поверхности, так как их взаимодействие является первичным и во многом определяет эффективность вакуумной ионно-плазменной обработки [1-3].

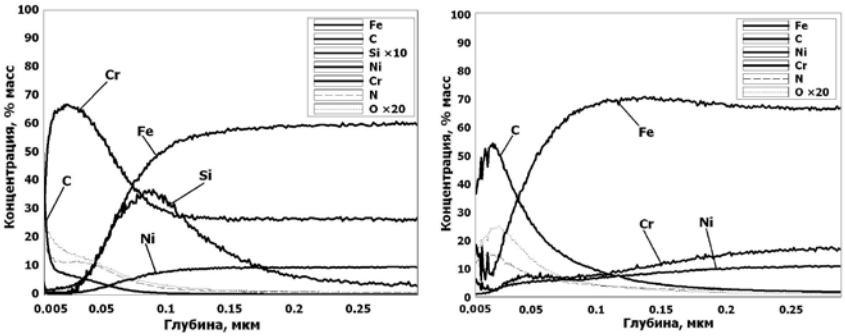
В настоящей работе рассмотрены вопросы изменения свойств поверхности и поверхностных слоёв стали 12Х18Н10Т при технологических воздействиях высокоэнергетических потоков газовой плазмы, обеспечивающих создание поверхностных структур, обладающих повышенной твердостью и износостойкостью за счет обогащения поверхности газофазными элементами внедрения, создания на их основе твердых растворов внедрения, а также покрытий.

Как показали проведённые исследования, технологическое воздействие электронного потока из газовой плазмы аргона способствует нагреву обрабатываемой поверхности стали 12Х18Н10Т до температуры 500ºС за 15мин, при этом величина приведенного поверхностного потенциала Vп изменилась от значения –80мВ до +240мВ, что указывает на эффективность воздействия электронного потока, удаляющего с поверхности оксид с адсорбентами. Однако нагрев поверхностного слоя приводит к релаксации поверхност-

ных напряжений и как результат уменьшению микротвердости. Технологическое воздействие ионного потока из газовой плазмы аргона обеспечивает выход на температуру нагрева поверхности 500ºС в течение 5 мин, при этом величина приведенного поверхностного потенциала Vп изменяется от значения –80мВ до +140мВ. При этом происходит повышение микротвердости, что указывает на существенные структурные изменения в поверхностном слое.

Количественный послойный анализ состава поверхностных слоев стали 12Х18Н10Т, сформированных в процессе обработки потоками ионов и электронов из газовой плазмы аргона, подтвердил данное предположение.

Воздействие на поверхность стали электронного потока газовой плазмы аргона способствовало повышению концентрации Cr (до 0,1 мкм) и Si (до 0,3 мкм) в поверхностном слое, по сравнению с лезвийной обработкой, и уменьшению концентрации Fe в узком диапазоне на глубине 0,1мкм (рис. 1а). Кроме того был зафиксирован рост концентрации кислорода и азота в поверхностном слое глубиной до 0,5 мкм, что связано с диффузией азота и кислорода, содержащихся в аргоне и окислением нагретого поверхностного слоя стали. Концентрация углерода на поверхности при этом снизилась в два раза, по сравнению с лейзвийной обработкой.



а б

Рис. 1. Влияние технологического воздействия электронного (*а*) и ионного (*б*) потоков из газовой плазмы аргона на распределение элементов сплава 12Х18Н10Т в поверхностном слое глубиной 0,3 мкм

Воздействие ионного потока газовой плазмы аргона также способствовало повышению концентрации кислорода и азота по сравнению с образцом после лейзвийной обработки, а также насыщению поверхностного слоя угдеродом в диапазоне глубин 30-50 нм (рис. 1б), что хорошо согласуется с повышением микротвердости в данной зоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ильин А.А., Плихунов В.В., Петров Л.М., Зеленков В.В., Иванчук С.Б., Соколов И.В.* Очистка и активация поверхности изделий из конструкционных металлических материалов в процессе вакуумной ионно-плазменной обработки // Технология легких сплавов. – 2009. – № 2. – С. 111-117.

2. *Петров Л.М., Плихунов В.В.* Реакционная способность поверхностного слоя конструкционных металлических материалов на этапе ионного травления при ВИП обработке // Авиационная промышленность. – 2012. – № 2. – С. 9-13.

3. *Плихунов В.В., Петров Л.М.* Структурные изменения поверхностного слоя конструкционных материалов в процессе вакуумной ионно-плазменной обработки // Авиационная промышленность. – 2011. – № 3. – С. 3-6.

ФОРМИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ НА СТАЛЯХ ПРИ ИОННО-ВАКУУМНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ЗА СЧЕТ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Григорович К.В., *Петров Л.М., *Иванчук С.Б., Спрыгин Г.С., Химюк Я.Я.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, Москва, E-mail:grigorovichkv@gmail.com

**Открытое акционерное общество «Национальный институт авиационных технологий», Москва, E-mail:plm@niat.ru*

Ключевые слова: поверхностная обработка, вакуум, плазма, модифицирование, диффузия.

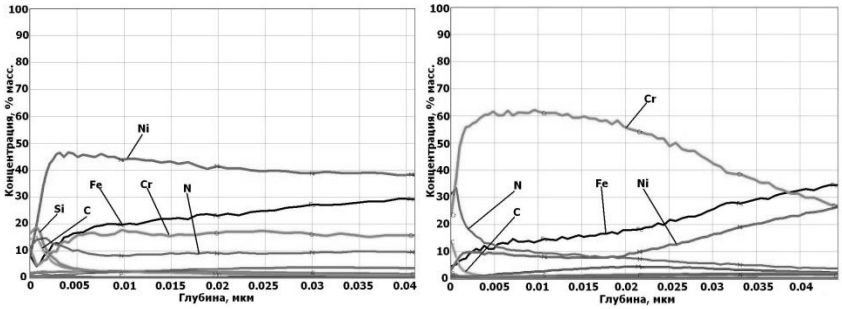
Химико-термическая обработка поверхностных слоев сталей является одним из широко применяемых методов упрочняющей поверхностной обработки, основанных на газофазных, твердофазных и жидкофазных технологических процессах, являющихся, в той или иной степени, экологически вредными. В связи с этим возникает необходимость поиска альтернативных им экологически чистых методов поверхностной обработки, одним из которых, является вакуумная ионно-плазменная (ВИП) обработка, позволяющая формировать широкую гамму, модифицированных поверхностных слоёв различного функционального назначения [1,2].

Воздействие плазменных потоков на обрабатываемую поверхность начинается с этапа очистки и активации, так как от эффективности удаления надповерхностного слоя зависят такие свойства, как скорость диффузионных процессов и равномерность их осуществления. Полноту удаления оксидных слоев и загрязнений, можно определять по изменению энергетического состояния поверхности, определяемого величиной приведённого поверхностного потенциала (Vп), измеряемого в процессе перемещения подвижного электрода датчика устройства КРП (Vп в временном интерва-

ле равном 200мкс). Отрицательные значения Vп указывают на наличие в надповерхностном слое загрязнений, адсорбционных слоев и оксидов, положительные значения Vп указывают на наличие в этом слое сложнолегированных оксидов, а также дефектной поверхности и отсутствие оксидов. Зная величину Vп чистой ювенильной поверхности и величину Vп после проведения этапа очистки и активации, можно судить об эффективности ионной обработки поверхности по разности значенийVп.

Модифицирование характеризуется, прежде всего, изменением химического состава поверхностного слоя под воздействием ускоренных потоков газовой и металлической плазмы.

Технологическое воздействие на обрабатываемую поверхность ионного потока из газовой плазмы (70%Ar-30%N), в процессе модифицирования (опорное напряжение –500В, 30мин., Т=400-450°С), существенно изменило характер распределения элементов стали. Наблюдается насыщение обрабатываемой поверхности азотом (элемент газовой плазмы) с равномерным диффузионным распределением его по глубине подповерхностного слоя, (рис.1а). Непосредственно в поверхности наблюдается незначительное повышение концентрации Ni, при этом концентрация Fe и Cr основы понижаются.



а б

Рис. 1. Влияние технологического воздействия потока газовой плазмы (70%Ar-30%N) в процессе модифицирования на распределение элементного состава стали 36НХТЮ в подповерхностном слое глубиной 0,04мкм:

а – ионным потоком (опорное напряжение -500В, 30мин., Т=400-450°С); *б* – электронным потоком (опорное напряжение + 65В, 30мин., Т=400-450°С)

Технологическое воздействие на обрабатываемую поверхность электронного потока из газовой плазмы (70%Ar-30%N) в процессе модифицирования (опорное напряжение + 65В, 15мин., Т=400-450°С) привело к изменению распределения элементного состава исследуемой стали, (рис.1б). Наблюдается наноразмерное градиентное насыщение обрабатываемой поверхности азотом (элемент газовой плазмы) с наличием его максимума в узком слое поверхности и минимума на глубине 0,05 мкм подповерхностного слоя. Концентрация Cr в наноразмерном подповерхностном слое (60нм) значительно возросла, при этом оказалось, что интенсивность роста зависит от времени процесса модифицирования. Эффект перераспределения элементного состава сталей при технологическом воздействий электронного или ионного потока газовой плазмы и влияние его на взаимодействие потоков металлической плазмы в процессах модифицирования при ВИП обработке позволяет создать механизм формирования сложных процессов при создании композиционных поверхностных слоёв с необходимым уровнем функциональных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Плихунов В.В., Петров Л.М.* Изменение технологической наследственности поверхностного слоя конструкционных металлических материалов под воздействием плазменных потоков // Сборник трудов 12-ой Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» 26-27.11.13 г., том 2, С.267-275.

2. *Плихунов В.В., Петров Л.М., Григорович К.В., Иванчук С.Б., Арсенкин А.М., Спрыгин Г.С., Семенов В.Д.* Формирование поверхностного слоя конструкционных сталей под воздействием потоков газо-металлической плазмы в процессах ВИП обработки // Авиационная промышленность. 2014 г. №4. С.14-18.

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕЙ МЕТАЛЛУРГИИ ЧУГУНА И СТАЛИ

Грицай Ю.О., Старых Р.В.

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»,
Политехническая ул. ,29, С.-Петербург,19525; e-mail: kafedra-cm@yandex.ru

Ключевые слова: Цинксодержащие отходы, цинкосодержащие пыли, восстановительный обжиг, вельц-процесс, отгонка цинка, трубчатая печь.

При работе металлургических агрегатов предприятий черной металлургии формируется значительное количество пыли, улавливаемой газоочистным оборудованием. Уловленная пыль характеризуется высоким содержанием оксидов железа и возвращается в технологическую цепочку. В ряде случаев (пыль конвертеров, электропечей), пыль характеризуется значительным содержанием цинка (до 10-15% масс) и не может быть возвращена в производственный цикл. Как правило, содержание цинка в таких пылях не отвечает качеству сырья цинковых заводов. В результате, пыли складируется как условно отвальный продукт [1-3].

Эффективное выделение цинки из цинкодержащих пылей с получением цинкового концентрата, направляемого в цинковую промышленность, и лишенного цинка железосодержащего огарка, возвращаемого в производственный цикл предприятий черной металлургии, является важной технологической и экологической задачей.

Цель работы заключается в разработке условий и лабораторном исследовании процесса восстановительного обжига цинксодержащих отходов, направленного на отгонку и концентрацию цинка в пылях обжига.

В настоящей работе исследован обжиг следующих цинксодержащих отходов (ЦСО) металлургического производства чугуна и стали:

1) шламы доменного производства:
   - газоочисток доменных печей;
   - подбункерных помещений доменных печей;
2) шламы газоочисток конвертеров;
3) шламы газоочисток электросталеплавильных печей.

В качестве моделируемого промышленного процесса выбран низкотемпературный обжиг в трубчатых печах. Процессы извлечения цинка из ЦСО методами гидрометаллургии, жидкофазным восстановлением (например, Ромелт), высокотемпературным обжигом (вельц-процесс) исключены из рассмотрения как высокозатратные и по капитальным, и по эксплуатационным расходам.

Работа выполнена при реализации модельных термодинамических расчетов (программный пакет FactSage [4]) и лабораторных исследований. При выполнении термодинамических оценок, принят следующий состав ЦСО (% масс): FeO 19,9; Fe_2O_3 44,6; SiO_2 10,7; CaO 22,6; ZnO 2,2.

Показано, что важнейшее влияние на скорость и глубину отгонки цинка при реализации твердофазного восстановительного обжига оказывают состав обжигаемого материала, температура, содержание восстановителя в шихте и состав газовой фазы.

Проводились термодинамические расчеты [4], в результате которых были построены зависимости степени отгонки цинка ЦСО в газовую фазу от содержания углерода в шихте при изменении температуры и состава газовой фазы – рис. 1.

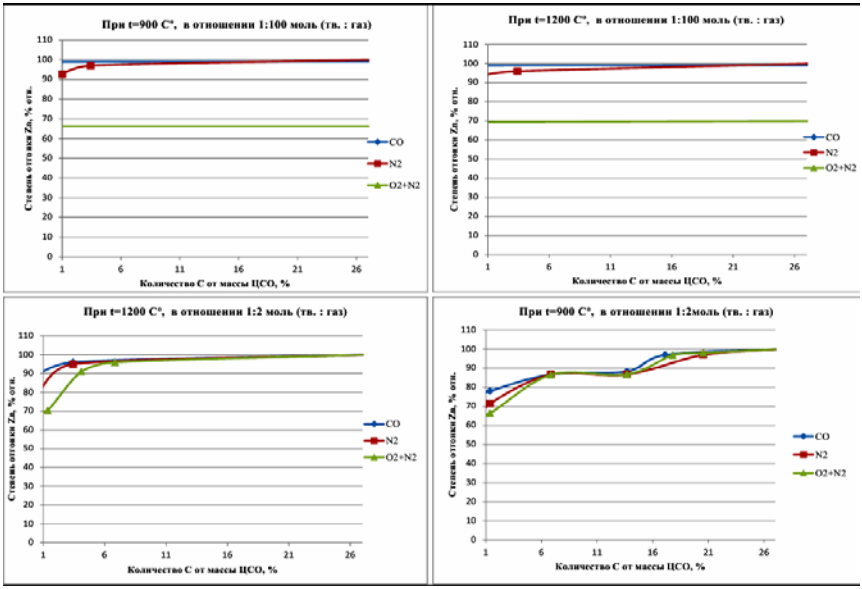


Рис. 1. Зависимости степени отгонки цинка ЦСО в газовую фазу от условий обжига

Использованы температуры 900 и 1200^{0}С, моделирующие условия высоко- и низкотемпературного обжига. Рассмотрен обжиг в атмосфере угарного газа, воздуха и азота.

Установлено, что увеличение температуры приводит к увеличению степени возгонки цинка в любой газовой атмосфере. Можно наблюдать, что в атмосфере воздуха показатели возгонки цинка ниже остальных. Значительной степени отгонки цинка ЦСО в атмосфере воздуха можно добиться лишь в условиях значительного переизбытка углерода в составе шихты. В атмосфере угарного газа извлечение цинка наиболее эффективно. Показано, что при соотношении газ:шихта 1:100 (моль) цинк лучше отгоняется, чем при соотношении 1:2 в атмосферах угарного газа и азота. При работе в атмосфере воздуха цинк лучше отгоняется при соотношении 1:2, чем при соотношении 1:100, что обусловлено насыщением СО газовой фазы обжига при сгорании углерода шихты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Курунов И.Ф., Лисин В.С., Скороходов В.Н., Чижикова В.М., Самсиков Е.А.* Ресурсо-экологические решения по утилизации отходов металлургического производства. – ОАО «Черметинформация», Бюллетень «Черная металлургия». – №10. – 2003 г.

2. М.Ш. Баркан, М.А. Пашкевич, Н.В. Гурова. Переработка железосодержащих отходов с повышенным содержанием цинка на горно-металлургических предприятиях. – Экология и примышленность России. – 2007. – №11. – С. 19-21.

3. *Кобелев В.А., Журавлев В.В.* Анализ существующих технологий переработки сталеплавильной цинксодержащей пыли и направления дальнейших исследований. – ОАО «Черметинформация». – Бюллетень «Черная металлургия». – №10. – 2012 г.

4. Термодинамическая база FactSage(TM) 6.3.1, 2012 г.

КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОПЛАВКИ СТАЛИ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА

Грудинский П.И., Корнеев В.П., Дюбанов В.Г.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (РФ, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 49), e-mail: gpi_lab3@imet.ac.ru

Ключевые слова: пыль электродуговой печи, пыль ЭДП, карботермическое восстановление.

Среди накопленных чёрной металлургией РФ за многие годы отходов особое место занимают цинксодержащие пыли электросталеплавильного производства, которые, кроме железа (до 50%) содержат также цинк (до 35%) и свинец (до 5%). По нашим оценкам их образуется ежегодно около 150 тыс. тонн. С этой скоростью их накопление продолжается. По мере увеличения объёмов переплава оцинкованного лома содержание цветных металлов в отходах имеет тенденцию к повышению. Цинксодержащие пыли не могут быть переработаны известным аглодоменным способом из-за накопления цинка и свинца в объёме печи в ходе доменной плавки. Для вовлечения этих пылей в переработку необходимо извлечь из них цветные металлы.

В работе сначала были изучены элементный и фазовый составы пыли электродуговой печи (ЭДП) ОАО «Северсталь» рентгенодифракционным и мессбауэровским методами. На основании полученного состава пыли в предположении использования дистилляционного метода извлечения цинка и свинца из пыли ЭДП в восстановительных условиях (карботермическое восстановление) был применён метод термодинамического анализа. Равновесный состав компонентов был рассчитан методом минимизации энергии Гиббса для изобарно-изотермических условий в интервале температур 25-1500°С и атмосферном давлении. Результаты термодинамических расчётов показали, что при температурах выше 1050-1100°С с добавлением углерода в количестве не менее 8% восстановление цинка, свинца и железа из пыли ЭДП возможно.

Изучение поведения цинка, свинца и железа при карботермическом восстановлении пыли ЭДП было продолжено экспериментально в условиях избытка углерода при температурах 1000-1100°С

на лабораторной печи Таммана. Шихту в смеси с 9% углерода в графитовом тигле прогревали до заданной температуры опыта и отбирали пробы шихты во время выдержки с интервалом 5-10 минут. Полученные образцы были проанализированы на содержания цинка и свинца.

Полученные результаты экспериментов показали, что при 1100°С происходит интенсивная отгонка цинка. Уже за 15 минут выдержки цинк удалился более чем на 99%. При 1100°С более чем 75% свинца испарилось уже за время нагрева, а за 15 минут выдержки свинец, как и цинк, был удалён до следов.

В отобранных пробах в начале и после 40 минут выдержки при температурах 1000°С и 1100°С было с помощью мессбауэровского анализа установлено распределение железа по фазам. В пробах после 40 минут выдержки также было определено общее содержание железа. Результаты исследования приведены в таблице.

Таблица. Общее содержание железа и распределение его по фазам в образцах, отобранных в начале и после 40 мин выдержки пыли ЭДП с 9% углерода при температурах 1000°С и 1100°С

Температура выдержки, °С	Время выдержки, мин	Содержание железа, %	Распределение железа по фазам, %		
			Fe_3O_4	FeO	Fe
1000°С	0	н/о	53,4	39,2	7,4
	40	46,8	28,6	4,5	66,9
1100°С	0	н/о	49,2	37,9	12,9
	40	55,2	34,2	22,4	43,4

Как следует из таблицы, пробы, из которых более чем на 99% были удалены цинк и свинец, имеют высокое содержание железа с его частичной металлизацией. Такой материал может быть использован для приготовления агломерата и дальнейшего его использования в доменной плавке.

Таким образом, цинксодержащая пыль электроплавки стали является ценным техногенным сырьём для производства цинка и свинца методом дистилляции (например, вельц-процессом), а также чугуна аглодоменным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ РЗЭ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ И СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ*

Гудов А.Г.[а], **Бурмасов С.П.**[а], **Смирнов Л.А.**[б]

[а]*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: a.g.gudov@urfu.ru*

[б]*ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101*

Ключевые слова: РЗЭ, расплав, вязкость, структурное состояние, микронеоднородность.

Исходя из установленного научного факта взаимосвязи свойств жидкого и твердого металла, повышение микрооднородности расплава перед кристаллизацией может рассматриваться в качестве существенного резерва повышения эксплуатационных свойств сталей и сплавов. Установлено, что возрастание как степени, так и сложности легирования стали увеличивает микронеоднородность структурного состояния расплава. В лабораторных условиях при изыскании путей интенсификации формирования стабильных по свойствам и структурному состоянию расплавов исследовано влияние РЗЭ.

Установлена положительная роль микролегирования РЗЭ в формировании микрооднородных расплавов легированных и сложнолегированных сталей и сплавов. Ввод РЗЭ в виде сплава ФС30РЗМ30А в количестве 0,03÷0,06% масс. позволяет значительно сократить время релаксации неравновесности и перехода расплавов высоколегированных сталей и сплавов в стабильное, микрооднородное структурное состояние (рисунок 1). Для расплавов стали Х18Н10Т и сплава ЭК77 добавка РЗЭ в указанных количествах сокращает время релаксации от величины более 4 часов до 210 и 120 минут соответственно.

Возможность трансформации структурных состояний расплавов легированных и сложнолегированных сталей за счет микролегирования РЗЭ подтверждена результатами исследования особенностей политерм кинематической вязкости (рисунок 2).

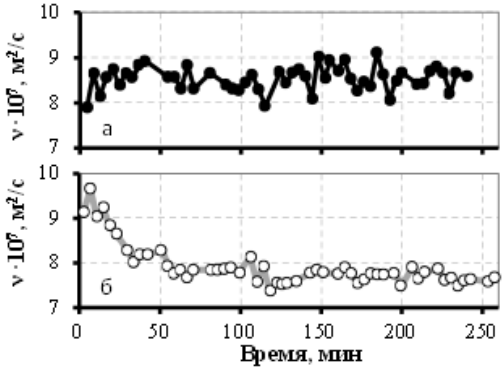


Рис. 1. Результаты экспериментальных исследований влияния микролегирования РЗЭ на динамику изменения кинематической вязкости расплава ЭК77 в ходе изотермической выдержки при 1500 °С:
а – без микролегирования; *б* – микролегирование РЗМ (0,06% масс.)

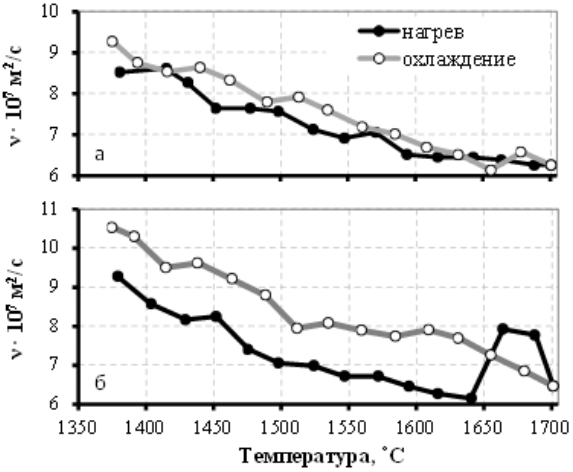


Рис. 2. Результаты экспериментальных исследований влияния микролегирования РЗЭ на уровень и особенности температурных зависимостей кинематической вязкости расплава ЭК77:
а – без микролегирования; *б* – микролегирование РЗМ (0,06% масс.)

Установлено, что введение РЗЭ в низколегированные стали феррито-перлитного класса повышает уровень кинематической вязкости их расплавов при перегревах до 200 °С, способствуя стабилизации структурных состояний с относительно высокой вязкостью. Введение РЗЭ в высокохромистые (до 28 %, масс. Cr) никельмарганцовисто-молибденовые (Ni до 30 %, масс., Mn до 1,5 %, масс., Mo до 3 %, масс.) стали аустенитного класса, существенно не влияя на уровень кинематической вязкости при перегревах до 200 °С, стимулирует скачкообразный переход расплава в структурное состояние с существенно более высоким уровнем кинематической вязкости при температурах выше 1600 °С.

Таким образом, установлено, что РЗЭ должны рассматриваться как модификаторы структуры расплавов, снижающие время релаксации неоднородности и повышающие уровень вязкости.

Экспериментально изучено влияние примесного состава на эффективность модифицирования структуры расплава РЗЭ на промышленных сталях (углеродистых и низколегированных) с различным содержанием серы. На основе анализа политерм и изотерм кинематической вязкости расплавов установлено, что трансформация структурного состояния расплавов при обработке металла РЗЭ наблюдается только при ультранизком содержании серы (0,003÷0,004% масс.). При повышенном содержании серы (0,017÷0,025% масс.) обработка расплавов РЗЭ не влияет ни на уровень вязкости расплава, ни на время стабилизации ее значений. Таким образом, глубокое рафинирование от кислорода и серы – необходимое условие повышения микрооднородности расплавов за счет микролегирования РЗЭ.

На основе результатов исследований разработаны общие технологические принципы повышения структурной однородности расплавов легированных сталей перед кристаллизацией, основанные на комплексном решении задач глубокого рафинирования, легирования и модифицирования структурного состояния расплава.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-12167.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОГАТИМОСТИ УГЛЕЙ ЮЖНО-ЯКУТСКОГО БАССЕЙНА ФЛОТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Гунина Е.В.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия; e-mail: guninakatya@yandex.ru

Ключевые слова: уголь, флотация, обогащение, концентрат, Южно-Якутский угольный бассейн.

Угли различных марок имеют определенную технологическую ценность и выполняют конкретную роль в коксохимическом производстве. Объемы их использования в шихте различны. Благодаря своим физико-химическим свойствам угли марок КЖ, К, Ж, ГЖ, КО, ОС относятся к особо ценным маркам, используемым в процессе коксования, остальные марки угля используются для удешевления шихты в качестве замены особо ценных марок. Отсутствие необходимого количества ценных марок угля на рынке по приемлемым ценам заставляет коксохимические предприятия искать замену их другими марками углей.

На сегодняшний день практически все коксохимические предприятия испытывают дефицит коксующихся углей особо ценных марок. Это связано с особенностями российской сырьевой базы и изменением марочной структуры добываемых углей в результате закрытия ряда шахт, добывающих уголь ценных марок, в период реструктуризации угольной промышленности. Именно поэтому актуальна разработка углей новых месторождений и изучение их качества с целью поиска дефицитных коксующихся углей.

Месторождения Южно-Якутского бассейна представляют собой перспективную угленосную провинцию, имеющую большое экономическое значение для развития черной металлургии. Геологической разведкой месторождений бассейна установлены значительные запасы углей различных марок, в том числе и остродефицитных. Общие геологические запасы угля *Южно*-Якутского бассейна составляют 40 миллиардов тонн. Наличие в бассейне огромных запасов остродефицитных коксующихся углей представляет исключительную ценность для российской металлургии. Положительным свойством этих углей является их низкая серни-

стость, малое содержание фосфора и высокая спекаемость угольного вещества. [1].

Угли Южно-Якутского бассейна отличаются сравнительно высокой зольностью: при использовании их для производства металлургического кокса они требуют обогащения. Одним из приоритетных направлений повышения качества используемых природных углей является совершенствование флотационного метода обогащения. Обогащение пенной флотацией является наиболее эффективным способом обогащения угольной мелочи (шламы < 0,5 мм) и входит в технологическую цепочку практически каждой обогатительной фабрики.

При этом, однако, зольность флотоконцентрата высокая, особенно при расходе смеси реагентов 2,0 кг/т. Высокозольный флотоконцентрат получается за счет механического выноса в пенный продукт тонкодисперсных минеральных зерен, что характерно для механических (импеллерных) флотомашин, особенно при флотации достаточно высокозольного шлама (порядка 20%). Следует отметить существенную разницу (1,2-1,4%)в зольности флотоконцентрата угольной мелочи всех пластов, кроме пласта $К_4$, при расходе смеси флотореагентов 1,0 и 2,0 кг/т, соответственно, 9,1-10,9 и 10,3-12,2% (табл.).

Таблица. Результаты флотации угольной мелочи (класс 0-0,5 мм)
Состав смеси флотореагентов: керосин – 95%; Т-66 – 5%

Расход смеси, кг/т	Концентрат			Отходы			Зола исходного	Е	$К_с$
	выход к:		зола	выход к:		зола			
	классу	шахте		Классу	шахте				
пласт $К_4$									
1,0	93,4	9,43	10,0	6,6	0,67	41,6	12,1	378	4,3
2,0	95,5	9,65	10,3	4,5	0,45	49,8	11,8	474	5,4
пласт $Д_{19}$									
1,0	83,1	6,48	10,8	16,9	1,32	67,8	20,4	522	6,6
2,0	89,3	6,97	12,2	10,7	0,83	86,0	19,9	614	7,7
пласт $Д_{15}$									
1,0	78,3	7,75	9,1	21,7	2,15	53,1	18,7	457	5,6
2,0	85,5	8,46	10,3	14,5	1,44	66,2	18,4	550	6,7
Открытый пласт $Д_{19}$									
1,0	81,6	5,30	10,9	18,4	1,20	59,5	19,2	446	5,5
2,0	87,1	5,66	12,1	12,9	0,84	67,2	19,2	484	6,0

Также следует отметить низкую зольность отходов угольной мелочи ш. пласт $К_4$ – 42-50%. Поскольку исходная зольность этого шлама составила всего примерно 12%, указанная зольность отходов, очевидно, может быть объяснена определенной степенью окисленности шлама. Что касается эффективности и селективности процесса флотации, то наименьшими значениями этих показателей характеризуется угольная мелочь ш. пласт $К_4$, а набольшими – угольная мелочь ш. пласт $Д_{19}$.

Выводы:

Зольность флотоконцентрата для всех пластов заметно выше (9.1-12,2%), правда и выход его также выше и находится в пределах 81,6-95,5% в зависимости от расхода флотореагентов (табл. 1). Как указывалось выше, зольность флотоконцентрата повышается за счет механического выноса в пенный продукт тонкодисперсных минеральных зерен, что характерно для механических (импеллерных) флотомашин, особенно при флотации достаточно высокозольного шлама (порядка 20%). Угли Южно-Якутского бассейна обладают высокой селективностью и эффективностью процесса флотации (табл. 1.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Угольная база России. Выпуск 5.Книга 2. Угольные бассейны и месторождения на Дальнем Востоке России (Республика Саха, остров Сахалин, полуостров Камчатка) . – М: ЗАО «Геоинформмарк», 1999.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЫ, ОБРАЗОВАННОЙ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ AL-CU-TI*

Гуревич Л.М., Новиков Р.Е., Соколова Е.В.

Волгоградский государственный технический университет,
Россия, 400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28, mv@vstu.ru

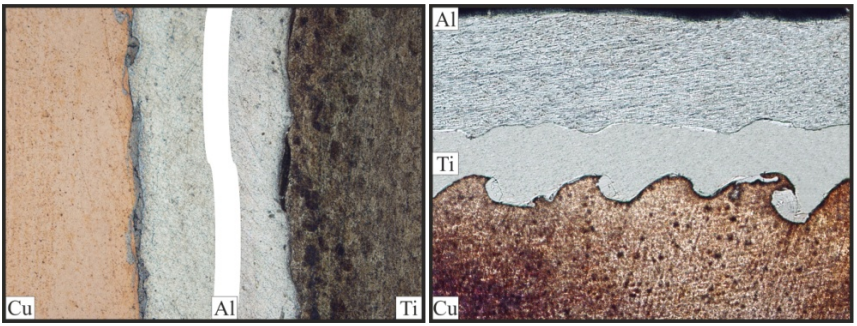
Ключевые слова: слоистый композит, интерметаллид, сварка взрывом, термообработка.

Высокая тепло- и электропроводность меди обуславливает ее широкое применение в металлургическом производстве. Однако в силу низкой твердости она склонна к износу. Поэтому защита меди и сплавов на ее основе путем поверхностного легирования не только перспективный, но, иногда, единственно возможный способ получения изделий с необходимым комплексом эксплуатационных свойств.

Исследования процессов формирования упрочняющего слоя проводили на трехслойном слоистом композиционном материале (СКМ) состава М1+АД1+ВТ1-0, полученном нанесением с использованием сварки взрывом (СВ) слоя М1 на предварительно полученный горячей прокаткой биметалл АД1+ВТ1-0 (рис. 1а), а также на СКМ состава М1+ВТ1-0+АД1, полученном последовательной СВ слоев ВТ1-0 и АД1 с медной подложкой (рис. 1б).

Высокотемпературную термообработку (ТО) СКМ для формирования диффузионной прослойки проводили при температурах от 700 до 910°С и выдержке от 0,25 до 3 часов. Металлографические исследования выполняли на микроскопе Olympus BX-61. Фазовый состав диффузионной зоны оценивали по результатам анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 и электронном микроскопе системы Versa 3D.

Исследования показали, что в исследованном температурно – временном диапазоне термообработки композита М1+АД1+ВТ1-0 диффузионное взаимодействие происходит преимущественно между медью и алюминием. Взаимодействие алюминия с титаном наблюдается только на начальных этапах. При увеличении времени выдержки медь, пройдя весь алюминий начинает диффундирует в титан [1], а на границе с титаном наблюдается большое количество пор и трещин, образовывающихся за счет усадки алюминия (рис 2).



а *б*

Рис. 1. Микроструктуры композитов Cu-Al-Ti (а, ×200) и Cu-Ti-Al (б, ×100) после сварки взрывом

Рис. 2. Микроструктура диффузионной зоны в композите Cu-Al-Ti после ТО 900ºС, 3 часа (×100)

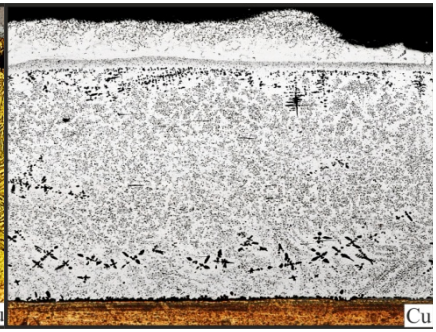


Рис. 3. Микроструктура диффузионной зоны в композите Cu-Ti-Al после ТО 700 ºС 2 часа + 910 °С 1 час: (×100)

Для СКМ М1+ВТ1-0+АД1 при термической обработке ниже 900°С преимущественное взаимодействие происходит на границе Ti-Al [2], при достижении продуктами реакции границы соединения Cu-Ti, взаимодействие с титаном практически прекращается, а оставшийся алюминий начинает интенсивно взаимодействовать с медью. При температуре 910°С жидкофазное взаимодействие протекает на обеих границах. При этом происходит выравнивание волнообразного профиля на границе соединения Cu-Ti и образование более однородной структуры, чем при ТО < 900 °С.

Покрытие с наилучшим сочетанием твердости и однородности структуры было получено на СКМ М1+ВТ1-0+АД1 путем умень-

шения слоя АД1 вместе с использованием двойного нагрева, позволяющего при первом нагреве (700°С, 2 ч) вместо слоя АД1 получить слой насыщенный интерметаллидом $TiAl_3$ с более высокой температурой плавления, предотвратив, тем самым растекание Al при более высокотемпературном повторном нагреве (910°С, 1ч) (рис. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шморгун, В.Г.* Диффузионные процессы на межслойной границе сваренного взрывом трехслойного композита системы Cu-Ti/ В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин. Д.А. Евстропов, А.О. Таубе // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, № 4, 2014. С. 36-39.

2. *Гуревич, Л.М.* Механизмы структурообразования при взаимодействии титана с расплавом алюминия / Л.М. Гуревич // Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 7 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – № 6 (109). – С. 6-13.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания № 2015/16 проект 1183.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДИФФУЗИОННЫХ ЗОН, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ В КОМПОЗИТЕ АЛЮМИНИЙ-МЕДЬ

Гуревич Л.М., Проничев Д.В., Трунов М.Д., Кузьмина С.С.,

Волгоградский государственный технический университет
400005, г. Волгоград, пр-т. Ленина, д. 28, e-mail: mv@vstu.ru

Ключевые слова: Слоистые композиционные материалы, сварка взрывом, контактное плавление, интерметалиды, алюминий-медь.

Для повышения износосостойкости на поверхности электропроводящих тел различными способами можно формировать износостойкие покрытия. Одним из вариантов получения таких покрытий является нанесение на поверхность меди сваркой взрывом или сваркой прокаткой тонкого листа металла, способного образовывать интерметаллиды с медью [1-5], например, алюминия, и последующий отжиг, приводящий в результате реактивной диффузии к превращению алюминия в износостойкие алюминиды.

Целью данной работы было изучение возможности интенсифицированного формирования интерметаллидного покрытия системы алюминий-медь при температурах выше точки начала контактного плавления.

В качестве материала для исследования был применен биметалл АД1–М1, полученный сваркой взрывом на режимах, обеспечивающих формирование качественного соединения. Были использованы отожженные листы алюминия (метаемая пластина) и меди (плакируемая), толщинами 5.5 и 6.5 мм, соответственно. В качестве взрывчатого вещества (ВВ) применялась смесь 33% аммонита 6ЖВ и 67% аммиачной селитры, высота заряда – 30 мм, исходный зазор – 1 мм. Граница раздела в полученном биметалле имела безволновой профиль, на котором отсутствовали оплавы и непровары, толщины зон максимального упрочнения (ЗМУ) в меди и алюминии составили 50 и 30 мкм, соответственно. Твердость в ЗМУ и основных слоях меди составила 1.2 и 0.75 ГПа, алюминия – 0.5 и 0.3 ГПа, соответственно.

Для реализации контактного плавления образцы биметалла алюминий АД1 – медь М1 подвергались термической обработке

(ТО) при температуре 570°С с выдержкой 0.25-45 ч; для защиты от окисления и вытекания расплава была использована обмазка из талька и жидкого стекла. Металлографические исследования выполняли на микроскопе Olympus BX-61 в отраженном свете с увеличениями ×50-500. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 методом восстановленного отпечатка при нагрузке 0.1-0.5 Н. Изучение изменения химического состава проводилось на двухлучевом электронно-ионном сканирующем микроскопе Versa 3D.

ТО в течение 45 часов приводила к формированию диффузионной зоны в меди почти на всю ее толщину. На границе меди с областью закристаллизовавшегося расплава наблюдается интерметаллидная зона толщиной 450-620 мкм с неоднородной структурой: металлографически идентифицируются 3 основные прослойки со средними толщинами (от меди к закристаллизовавшемуся расплаву) 50-55, 170-185 и 360-380 мкм (твердость зон составляет 3.8-4.2; 4.9-5.1 и 8.4-8.5 ГПа, соответственно, а также 2 прослойки толщиной 2-5 мкм (микротвердость которых невозможно определить из-за малости толщин), находящиеся на границах раздела медь – первая основная прослойка, первая – вторая основные прослойки.

В результате проведенных исследований установлено, что что термическая обработка сваренного взрывом биметалла алюминий-медь при температуре 570°С приводит к реализации контактного плавления на границе меди и алюминия, вызывающего резкое ускорение кинетики формирования диффузионных прослоек по сравнению с процессом в твердой фазе.

Формирующаяся в результате диффузии в жидкой фазе, зона расплава представляет собой неоднородную по твердости и химическому составу грубую смесь химического соединения $CuAl_2$ и зерен Al(Cu), доля которых не превышает 15%. Одновременно за счет реактивной диффузии на границе расплава и меди формируется многослойная интерметаллидная прослойка, состоящая по данным энергодисперсионного анализа из химических соединений Cu_9Al_4, $Cu_{1-x}Al_x$, $Cu_{11,5}Al_9$ и CuAl.

Обосновано применение тековихревого метода для исследования электропроводности диффузионных прослоек в слоистых интерметаллидных композитах, установлено, что удельная электропроводность диффузионной прослойки, формирующейся в системе

алюминий-медь при контактном плавлении, находится на уровне 14-16 МСм/м, а электропроводность смеси Θ-фазы и алюминия несколько выше – 25-27 МСм/м, что находится на уровне деформируемых сплавов алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кобелев А.Е., Кузнецов В.Е., Титлянов А.Е.* Диффузионные износостойкие покрытия на медных изделиях и заготовках под холодную обработку давлением // МиТОМ. 2000. № 12. С.30-33.

2. Создание износостойких слоёв на поверхности медных изделий текст. / Г. Якоев, [и др.] // Цветные металлы. 2002. – №8. – С.70-73.

3. *Радюк, А.Г.* Формирование диффузионных слоев на поверхности меди и ее сплавов текст. / А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов, А.Е. Украинцев // Цветные металлы. 2007. – №5. – С. 95-97.

4. Создание износостойких слоев на медных изделиях текст. / А.Е. Титлянов [и др.] // Материаловедение. 1998. – №12. – С. 42-44.

5. *Проничев Д.В., Трыков Ю.П., Трунов М.Д.* Исследование теплопроводности диффузионных прослоек, полученных в слоистом композите алюминий-медь в жидкой фазе // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2012. № 9. С. 43-47.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 14-29-00158.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЫ В СВАРЕННОМ ВЗРЫВОМ TI- AL КОМПОЗИТЕ ПОСЛЕ ПРОКАТКИ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОБЖАТИЯ

Гурулев Д.Н., Палаткина Л.В., Хицунов Н.Н.

Волгоградский государственный технический университет
400005, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28.
e-mail: lv.palatkina@yandex.ru

Ключевые слова: Ti – Al композит, сварка взрывом, интерметаллиды, диффузия, прокатка, отжиг.

В узлах из Ti – Al композитов особо ответственных изделий (полученных сваркой взрывом, подвергнутых горячей обработке давлением и последующей термообработкой) в период эксплуатационных нагревов протекают диффузионные процессы, проявляющиеся в образовании и росте хрупких интерметаллидных прослоек. Наличие последних приводит не только к потере тепло- и электропроводности, но и к уменьшению прочности соединения слоев и как следствие этого к нарушению сплошности материала и герметичности изделия в целом.

Цель работы заключалась в исследовании влияния на толщину диффузионной зоны композита Амг6-АД1-ВТ1-0 степени деформации при его прокатке и времени выдержки при отжиге, а также в количественном уточнении основных параметров протекающего при этом диффузионного процесса.

Исходный образец имел клиновидную форму с углом 1°, что позволило при последующей прокатке реализовать обжатия от 0 до 35 % по длине заготовки. Выбранные температуры отжига 560 и 590 °С соответствовали условиям сварки плавлением, термообработки и горячей обработки давлением.

Металлографический анализ позволил установить, что степень деформации при прокатке оказывает существенное влияние на диффузионные процессы при нагревах, протекающие в сваренном взрывом композите АМг6-АД1-ВТ1-0. В частности, увеличение степени обжатия с 5 до 34,5 % приводит к увеличению толщины диффузионной зоны с 28 до 51 мкм при температуре отжига 590 °С и с 16 до 27 мкм при температуре 560 °С и выдержках в течение 14 часов.

Установлено, что с увеличением времени выдержки образовавшаяся интерметаллидная прослойка растет по толщине и протяженности. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что зависимость толщины диффузионной прослойки h от времени выдержки τ подчиняется параболическому закону:

$$h^2 = k \times (\tau - \tau_л) \quad (1)$$

где k – коэффициент, зависящий от коэффициента диффузии, времени отжига и интегрального коэффициента ошибок;

$\tau_л$ – скрытый период образования интерметаллидов;

τ – время отжига.

Проведенные исследования структуры титано-алюминиевых образцов показали, что длительность скрытого периода образования интерметаллидов уменьшается с повышением степени деформации и температуры, причем этот период линейно зависит от степени деформации образца. На основе экспериментальных значений толщины интерметаллидного слоя были определены энергии активации зарождения $E_з$ и роста $E_р$ интерметаллидной прослойки, а результаты вычислений показали, что энергия активации зарождения и роста интерметаллидов в титано – алюминиевом соединении имеют линейную зависимость от степени обжатия и могут быть представлены уравнениями:

$$E_з = -123{,}4\,\varepsilon + 195295 \quad (2)$$

$$E_р = -92{,}3\,\varepsilon + 122406 \quad (3)$$

Величина энергий активации зарождения и роста интерметаллидной прослойки на границе титан-алюминий в сваренном взрывом композите АМг6-АД1-ВТ6 зависит от степени деформации при прокатке, и уменьшаются с одновременным сокращением скрытого периода при увеличении обжатия композита. Полученные закономерности обусловлены возрастанием скорости диффузионных процессов за счет увеличения дефектности кристаллического строения в околошовных зонах свариваемых металлов.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить допустимый температурно-временной интервал эксплуатации и термической обработки деталей из композита АМг6-АД1-ВТ1-0, полученного сваркой взрывом и последующей прокаткой.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СРЕДНЕЗЕРНИСТОГО, СУБМИКРОННОГО И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ПОЛУЧЕННЫХ ТРАДИЦИОННЫМ СПЕКАНИЕМ

Дворник М.И., Ершова Т.Б., Зайцев А.В.

ФГБУН ИМ ДВО РАН ,
680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153. secretar@im.febras.net

Ключевые слова: твердый сплав, прочность, твердость, трещиностойкость, традиционное спекание.

Введение. Вольфрамокобальтовые твердые сплавы (ТС) были и остаются наиболее распространенным материалом металлорежущих инструментов. По данным статистики в США более половины добываемого вольфрама расходуется на изготовление твердых сплавов [0], а объем рынка твердых сплавов оценивается в 22 млрд $ [0]. Как показали многочисленные исследования, ультрамелкозернистые твердые сплавы значительно превосходят стандартные твердые сплавы по износостойкости благодаря высокой твердости [3].

В большинстве традиционных закономерностей твердость увеличивается при уменьшении среднего диаметра зерен, а трещиностойоксть уменьшается [4]. Традиционно прочность твердых сплавов зависит от размера критического дефекта и содержания кобальта [5]. Большая часть работ посвящена исследованию свойств субмикронных, ультрамелкозернистых, наноструктурных сплавов, созданных с помощью новых методик спекания (горячее прессование и электроискровое спекание) [6]. Размер пор при использовании таких методик сокращается до незначительного. Даже в таких условиях прочность сплавов оказывается разбросанной в широком диапазоне [6]. В то же время традиционное спекание остается наиболее простым и недорогим методом создания твердых сплавов. Таким образом, несмотря на множество исследований, зависимости твердости, трещиностойкости и прочности от среднего диаметра зерен карбида вольфрам для субмикронных и ультрамелкозернистый твердых сплавов остаются неопределенными из-за наличия множества противоречий. Целью данной работы является исследование влияния среднего диаметра зерен WC на твердость, трещиностойкость и прочность среднезернистого, субмикронного и уль-

трамелкозернистого твердых сплавов, полученных традиционным спеканием.

В работе были созданы три твердых сплава с одинаковым содержанием кобальта (масс. 8%): среднезернистый WC-8Co, субмикронный WC-8Co-1Cr_3C_2 и ультрамелкозернистый WC-8Co-0.4VC-0.4Cr_3C_2. Смешивание всех порошков и измельчение карбида вольфрама для получения субмикронного сплава производили в планетарной шаровой мельнице в PM-400 при частоте 250 об/мин в стаканах объемом 500 мл (Таблица 1). Соотношение масс шаров к порошку в мельнице составило 10:1. Режимы для достижения однородности и необходимого гранулометрического состава подбирались экспериментально с учетом предварительно произведенных исследований [7]. Спекание каждой партии из 5 образцов производили в трубчатой печи Carbolite STF в вакууме. Максимальная температура спекания среднезернистого и субмикронного сплавов была 1450°C, для ультрамелкозернистого сплава – 1430 °C. Время выдержки при максимальной температуре – 1 час. Содержание углерода в полученных сплавах определено на анализаторе Horiba Emia 320V2. Размер полученных образцов (20x6,5x5,25 мм) и методика определения прочности соответствовали ИСО 3327-82.

Используя среднедисперсный, субмикронный и ультрадисперсный порошки с помощью традиционного спекания были получены образцы среднезернистого, субмикронного и ультрамелкозернистого твердых сплавов, твердость которых при уменьшении среднего диаметра зерен с 1,6 мкм до 0,37 мкм возрастает с 1356 до 1941 кгс/мм^2. Трещиностойкость и прочность при этом уменьшается с 21,4 до 8,7 МПа√м и с 2080 МПа до 1210 МПа соответственно. Рост твердости и уменьшение трещиностойкости хорошо описывается с помощью традиционных закономерностей основанных на законе Холла-Петча. Одновременного роста твердости и трещиностойкости при уменьшении среднего диаметра зерен не наблюдается. При уменьшении среднего диаметра зерен из-за снижения трещиностойкости происходит снижение прочности в соответствии с законом Орована-Гриффитса. Полученные твердые сплавы немного уступают по прочности сплавам, полученным горячим прессованием и электроискровым спеканием из-за наличия относительно крупных дефектов (около 40 мкм). По твердости и трещиностойко-

сти субмикронные и ультрамелкозернистые сплавы, полученные традиционным спеканием, соответствуют субмикронным и ультрамелкозернистым сплавам, полученным горячим прессованием и электроискровым спеканием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xuemei Liu, Xiaoyan Song, Jiuxing Zhang, Shixian Zhao. Temperature distribution and neck formation of WC–Co combined particles during spark plasma sintering. Materials Science and Engineering A 488 (2008) 1–7.

2. Tamotsu Fukatsu, Keiichi Kobori, Mitsuo Ueki. Micro-grained cemented carbide with high strength. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1991, Volume 10, Issue 2, p. 57-60.

3. G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich,G. Leitner. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2002, 20,p. 3–22.

4. A.V. Shatov, S.S. Ponomarev, S.A. Firstov Fracture and Strength of Hardmetals at Room Temperature // Comprehensive Hard Materials, Volume 1, 2004, 21,p. 30–35.

5. M. Sherif El-Eskandarany , Amir A. Mahday, H.A. Ahmed , A.H. Amer. Synthesis and characterizations of ball-milled nanocrystalline WC and nanocomposite WC–Co powders and subsequent consolidations. Journal of Alloys and Compounds 312 (2000) 315–325

6. Zhigang Zak Fang. Correlation of transverse rupture strength of WC–Co with hardness// Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005, vol. 23, issue 2, p. 119-127.

7. M.I. Dvornik, A.V. Zaytsev Research of surfaces and interfaces increasing during planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder// Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, vol. 36, p. 271–277.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Долматов В.С., Дубровский А.Р., Стулов Ю.В., Кузнецов С.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Академгородок 26а, Апатиты, Мурманской обл., Россия, 184209, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: карбиды тугоплавких металлов, электрохимический синтез, бестоковый перенос, каталитическая активность коррозионная стойкость, износостойкость.

Целью данной работы являлось получение порошков и покрытий карбидов тугоплавких металлов. Для синтеза порошков NbC и TaC использовали солевые расплавы $NaCl$-KCl-K_2MeF_7-K_2CO_3 (Me – Nb, Ta), а процесс электролиза проводили при температуре 1023 K. При электрохимическом синтезе в образовании карбидов участвуют обладающие повышенной активностью атомы в момент выделения из расплавов, поэтому процесс не требует таких больших затрат энергии, как в случае твердофазного синтеза. Установлено необходимое соотношение компонентов в расплаве (K_2MeF_7/K_2CO_3), время электролиза, катодная плотность тока, приводящие к образованию на катоде дисперсных порошков карбидов.

Для получения покрытий карбидов тугоплавких металлов наряду с электрохимическим синтезом использовали метод бестокового переноса в расплавленных солях при температурах 1073 – 1123 K. Движущей силой реакций бестокового переноса является энергия Гиббса образования карбидов. Оформление данного процесса является простым и дешевым, а сам механизм, вызывающий протекание реакции диспропорционирования, обеспечивает получение равномерных покрытий.

Синтез наноструктурированных покрытий Mo_2C осуществляли на подложках из молибдена, а тонких покрытий карбидов тугоплавких металлов NbC, TaC, Cr_7C_3 на стальных изделиях и углеродных волокнах.

Полученные композиции Mo_2C/Mo были испытаны как катализаторы для реакции паровой конверсии монооксида углерода. Их каталитическая активность оставалась постоянной в течение 5000

часов испытаний и была на три порядка выше, чем промышленного $Cu/ZnO/Al_2O_3$ катализатора. Реакция метанирования не наблюдалась во всем диапазоне температур, в котором испытывались композиции Mo_2C/Mo. Они оставались, стабильными в течение циклических температурных испытаний, в то время как активность промышленных катализаторов значительно уменьшалась. Присутствие сероводорода в реакционной смеси до концентрации 100 ppm не оказывало влияния на каталитическую активность покрытия.

На базе высокоактивной системы Mo_2C/Mo был сконструирован микроструктурированный реактор-теплообменник для реакции паровой конверсии монооксида углерода.

Скорость коррозии карбидов тугоплавких металлов в концентрированных кислотах HCl, HNO_3, H_2SO_4 и H_3PO_4 была определена гравиметрическим методом. Установлено, что покрытия значительно повышают коррозионную стойкость стальных изделий в концентрированных кислотах и увеличивают на порядок их износостойкость.

Благодаря высокой коррозионной стойкости и износостойкости покрытия NbC, TaC и Cr_7C_3 на сталях могут быть использованы в агрессивных средах в условиях абразивного износа. Осаждение покрытий NbC на деталях и узлах насосов для перекачки агрессивных жидкостей значительно повышает время «жизни» изделий. Испытания, проведенные компанией «Экотек» показали, что покрытия Cr_7C_3 или TaC на ножах (Ст. 3) для резки резины позволяют увеличить их срок эксплуатации более чем в два раза.

Покрытия NbC или TaC на поверхности углеродных волокон повышают их механическую прочность и совместимы с волокном вплоть до 1473 K в агрессивной атмосфере. В процессе синтеза покрытий на углеродных волокнах не происходит их сращивания, между углеродным волокном и покрытием имелась четкая граница, а покрытие повторяло рельеф исходного углеродного волокна. Толщина покрытия карбида тугоплавкого металла на углеродном волокне варьировалась в пределах 50-250 нм в зависимости от времени процесса.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТВЕРДОФАЗНОЙ СВАРКИ ДАВЛЕНИЕМ В УСЛОВИЯХ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРОЕНИЕ ЗОНЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ДЕФОРМИРУЕМЫМ НИКЕЛЕВЫМ ЖАРОПРОЧНЫМ СПЛАВОМ ЭП975 И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМИ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ NI_3AL ТИПА ВКНА В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Дроздов А.А.[1], Валитов В.А.[2], Поварова К.Б.[1], Базылева О.А.[3], Аргинбаева Э.Г.[3], Галиева Э.В.[3]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail:* aadrozdov76@mail.ru

[2]*Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39.*

[3]*ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ,* 105005, Москва, ул. Радио, д. 17.

Ключевые слова: жаропрочный сплав, монокристалл, сварка, диффузия, сверхпластичность, термическая обработка, блиск.

Диски газотурбинных двигателей относятся к числу наиболее ответственных деталей, работающих в условиях воздействия высоких растягивающих, изгибных и термических напряжений. Анализ работ по дисковым сплавам [1], показал, что необходимы исследования, как в направлении создания новых более жаропрочных и легких сплавов для дисков и лопаток, так и в направлении реализации новых конструкторско-технологических решений, обеспечивающих повышение температурно-силовых параметров работы дисков, а также созданием на их основе новых высокоработоспособных узлов, исключение тяжелых и недостаточно надежных замковых соединений, снижение массы узлов при одновременном повышении надежности и уменьшении трудозатрат. Одним из перспективных направлений работы является получение дисков с лопатками («блисков» – blades and disks).

Получение неразъемных соединений «дисковый сплав- сплав для лопаток в монокристаллическом состоянии» возможно методами сварки и пайки. Однако, все существующие в настоящее время методы обладают серьезными недостатками [2], что ограничивает или делает невозможным их применение для решения данной зада-

чи. Поэтому авторами предложен новый метод получения неразъемных соединений «дисковый сплав – лопаточный сплав», а именно твердофазная сварка давлением (ТФС) в условиях сверхпластичности дискового сплава [2]. При использовании этого метода почти вся деформация, в процессе сварки, локализуется в дисковом сплаве, что позволяет сохранить монокристаллическое состояние лопаточного сплава.

Для дальнейшего развития метода ТФС проведены эксперименты по сварке следующих пар материалов: ЭП975//ВКНА-1В моно; ЭП975//ВКНА-4У моно и ЭП975//ВКНА-25 моно. Использовали монокристаллы двух кристаллографических ориентаций: [001] и [111]. Сварку проводили в вакууме 10^{-3} мм. рт. ст. по следующим режимам: 1125°С, ~ 1ч; 1125°С, ~ 1ч +1200°С, 20 мин. Степень деформации ε=23-40%. Удельное усилие Р не превышало 38 -50МПа. Коэффициент скоростной чувствительности напряжения течения 10^{-4}-10^{-3}с$^{-1}$ составлял 0,65. Для формирования в дисковом сплаве крупнозернистой двухфазной γ+γ′ структуры, которая обеспечивает максимальные характеристики жаропрочности, сваренные образцы подвергались термической обработке (ТО) в вакууме при 1200°С, 1ч и 1200°С 6ч + 950°С 6 ч. Исследование структуры зон взаимодействия сплавов, как после ТФС, так и после ТФС+ТО проводили методами оптической и растровой микроскопии с использованием микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

Исследование показало образование диффузионного слоя как со стороны Ni-сплава, так и со стороны интерметаллидного сплава. Толщина этого слоя, в зависимости от того какой сплав ВКНА использовался в паре и от режима ТФС, составляет 6-18 мкм. Диффузионный слой представляет собой твердый раствор на основе Ni с переменными по ширине химическим составом и концентрацией элементов. Характерной особенностью твердофазного соединения, сформировавшегося при данных условиях, является наличие между диффузионными слоями в ЭП975 и ВКНА узкой (ширина менее 1 мкм) зоны, в которой сосредоточены округлые поры и мелкие округлые включения, которые, согласно данным МРСА, являются оксидами типа $(Al,Cr)_2O_3$ на базе Al_2O_3 и (или) шпинелями типа $(Ni,Co)(Al, Cr)_2O_4$.

Последующая ТО приводит к увеличению толщины диффузионного слоя, который (в результате ТО) приобретает двухфазную

γ+γ′ структуру дискового сплава.

Установлено, что независимо от условий термодиффузионной сварки никелевого деформируемого дискового сплава и монокристаллических интерметаллидных сплавов на основе Ni_3Al и последующей ТО полученных соединений характер протекания диффузионных процессов подчиняется общим закономерностям.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Логунов, А.В.* Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин. / А.В. Логунов, Ю.Н. Шмотин – М.: ООО «Наука и технология», 2013. 256 с.

2. *Дроздов, А.А.* Формирование твердофазных соединений жаропрочного дискового никелевого сплава с ультрамелкозернистой структурой и монокристального лопаточного сплава на основе Ni_3Al. / А.А. Дроздов, В.А. Валитов, К.Б. Поварова, О.А. Базылева, Э.В. Галиева, С.В. Овсепян // Письма о Материалах. 2015. №5(2). С. 142-146.

КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРОВ ШЛАКА – НОВЫЙ ПОДХОД К УПРАВЛЕНИЮ ТЕХНОЛОГИЕЙ ЭШП ОТВЕТСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

Дуб В.С., Левков Л.Я., Шурыгин Д.А., Уткина К.Н.

АО «НПО «ЦНИИТМАШ»,
115088, Москва, ул. Шарикоподшипниковская,д.4, 6758745@mail.ru

Ключевые слова: Электрошлаковый переплав (ЭШП), окисленность шлака (Po2), раскисление, корпуса и внутрикорпусные устройства (ВКУ) арматуры.

Повышение требований к материалам и стремление производителей продукции ответственного назначения снизить издержки при производстве изделий нуждаются в использовании специальных способов производства, совершенствования оборудования и технологий. Кроме того, новые виды продукции предусматривают освоение производства материалов с повышенными характеристиками кратковременных и длительных механических свойств при рабочих температурах, давлении и/или агрессивных средах.

Для безопасной и надежной длительной эксплуатации энергетического оборудования (ротора, элементы паропровода, корпуса и ВКУ арматуры и т.д.) из высокохромистых сталей необходимо применение заготовок однородных по химическому составу, структуре и свойствам, поэтому производители зачастую используют в технологической схеме электрошлаковый переплав [1,2].

Контроль и регулирование окислительно-восстановительных процессов, протекающих при ЭШП, является важным этапом технологии. По причине затрудненности контроля физико-химических параметров металла при последовательном наплавлении контролируют окисленность шлакового расплава, мерой которой служит равновесное парциальное давление кислорода над шлаковым расплавом (P_{O_2}), доступное для прямых экспрессных измерений [3].

Эффективность рафинирования металла можно оценить по содержанию в шлаке оксидов железа, хрома, марганца и др. [4]. Для высокохромистых сталей такой подход представляется обоснованным ввиду большого содержания хрома в металле. Окисление алюминия и кремния, как правило, сопровождается увеличением содержания кислорода в металле [5]. В свою оче-

редь концентрация кислорода в металле тесно коррелирует с загрязненностью последнего неметаллической фазой.

С целью оптимизации режима раскисления на модельной печи ЭШП-0,5У в АО «НПО «ЦНИИТМАШ» была проведена серия лабораторных экспериментальных плавок сплошных и полых слитков из стали 10Х9МФБ. Результаты показали, что использование комплексного раскислителя обеспечивает раскисление шлака, позволяющее поддерживать содержания кремния и алюминия в слитке в узких пределах. Для обеспечения содержания кислорода в стали менее 40-45 ppm и соответствующего низкого балла по включениям [6] требуется обеспечить P_{O_2} шлака в интервале $10^{-5,0}$-$10^{-7,0}$ Па, а сумма оксидов железа и хрома в шлаке не должна превышать 0,5%.

Пример реализации нового технологического подхода связан с разработкой и внедрением на ООО «ОМЗ-Спецсталь» комплексной технологии, включающей ЭШП слитков 18, 30 и 60 тонн из 12%-ных хромистых сталей системы Cr-Mo-W-V-Nb-N для роторов среднего и высокого давления турбин ССКП. Элементы технологии, в т.ч. новый способ раскисления [7] на основе экспресс-анализа состава шлака и его окисленности, обеспечили удовлетворительное качество структуры и поверхности слитков, требуемые содержания химических элементов, в т.ч.: $[Si]_{низ}$=0,06%,$[Si]_{верх}$=0,04%; $[Al]_{низ}$=0,01%,$[Al]_{верх}$=0,012%; $[O]_{низ}$=20ppm,$[O]_{верх}$=33ppm.

Применение нового подхода позволило с учетом производственного опыта электрошлаковой выплавки (ЭШВ) фасонных заготовок АО «НПО «ЦНИИТМАШ» и ЗАО «Энергомаш(Чехов)–ЧЗЭМ», разработать технологию производства ЭШВ заготовок корпусов арматуры Ду250мм для ТЭС и АЭС из стали 10Х9МФБ-Ш. Показатели структуры, загрязненности включениями, механических свойств опытных заготовок ЭШВ изотропны и однородны по высоте и сечению, полностью удовлетворяют требованиям ТУ 1301-039-00212179-2010 и ТУ 14-3Р-55-2001 [8].

Новый подход к управлению технологией ЭШП и значительный задел в области исследования и освоения перспективных материалов позволяют АО «НПО «ЦНИИТМАШ» вести разработку принципиально новой импортозамещающей технологии изготовления экспериментальных изделий корпуса и ВКУ арматуры из новой наноструктурированной коррозионностойкой стали с применением метода ЭШВ, позво-

ляющим за счет глубокого рафинирования, повышения химической, физической и структурной однородности заготовки обеспечить необходимое качество металла, а также снизить материальные затраты при производстве.*

В настоящее время выполнено компьютерное моделирование фазового состава и уточнена термодинамическая модель сплава, разработан технологический регламент на изготовление экспериментальных образцов, принципиальная технология производства и методики сравнительных испытаний коррозионностойкой стали для корпусов и ВКУ арматуры.

** – Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения о предоставлении субсидии на выполнение прикладных научных исследований и экспериментальных разработках по теме «Исследование и разработка принципиально новой импортозамещающей технологии производства запорной и регулирующей арматуры из наноструктурированной стали, обладающей высоким запасом коррозионной стойкости в газовой среде с высоким содержанием H_2S и CO_2» (шифр работы 2015-14-579-0173).*

Заключение:

1. Контроль и управление физико-химическими процессами при ЭШП обеспечивает возможность эффективного влияния на качество слитков сплошного, полого и переменного сечения для ответственных изделий.

2. Новый подход позволяет регулировать содержание и распределение в металле слитка ЭШП кислорода, легкоокисляющихся элементов, алюминия, кремния, оказывающих значительное влияние на служебные свойства современных жаропрочных сталей.

3. Реализованы регламенты дифференцированного раскисления шлака с учетом скорости плавления, контроля и обеспечения оптимального уровня P_{O_2} в шлаке при выплавке слитков высокохромистых ($10^{-5,0}$-$10^{-7,0}$Па) сталей и суммы оксидов железа и хрома в шлаке (<0,5%).

ЛИТЕРАТУРА

1. R.Viswanathan, J.F. Henry et al. U.S. Program on Materials Technology for Ultra-Supercritical Coal Power Plants // J. Mater. Eng. Perfor. – 2005. – vol. 14. – P.281-292.

2. G. Zeiler, R. Bauer, A. Putschoegl. Experiences in manufacturing of forgings for power generation application // La Metallurgia Italiana. – 2010. – № 6.- P. 33-40.

3. *Левков, Л.Я.* Повышение эффективности рафинирования стали шлаком на основе контроля его окисленности: дис. … канд. техн. наук.: 05.16.02 / Левков Леонид Яковлевич.– М. - 1987. - 159 с.

4. J. Reitz, M. Maurischat, B. Friedrich. Optimized control of slag chemistry for the ESR of large size ingots //Proc. Int. Forgemasters Meetings. – 2008. – P.28-36.

5. *Митчелл, А.* Электрохимические процессы при электрошлаковом переплаве / Специальная электрометаллургия. Киев; Наук. думка. – 1972. – С.72-84.

6. Иодковский С.А., Дуб В.С. и др. Влияние состава неметаллических включений на технологическую пластичность высоколегированных сталей. Физико-химические основы производства стали. М.: изд-во Наука. - 1967. – С.318-323.

7. *Дуб В.С., Левков Л.Я., Шурыгин Д.А.* и др. Основные положения технологии производства заготовок из высокохромистых жаропрочных сталей для энергоустановок суперсверхкритических параметров // Тяжелое машиностроение. – 2012 г. - №7. - С. 28-34.

8. *Скоробогатых В.Н.* и др. Способ производства и комплекс свойств заготовок корпуса запорной арматуры пара Ду250 из стали марки 10Х9МФБ// Тяжелое машиностроение. - № 6. - 2015. - С. 2-6.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ СВЕРХБОЛЬШИХ ОБЪЁМОВ МЕТАЛЛА И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ УПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ КУЗНЕЧНЫХ СЛИТКОВ

Дуб В.С.[1], Руцкий Д.В.[2], Ромашкин А.Н.[1], Толстых Д.С.[1]

[1]АО «НПО «ЦНИИТМАШ»
Москва, ул. Шарикоподшипниковская, д.4, oms@cniitmash.com

[2] ВолгГТУ, Волгоград, пр. им. Ленина, 28

Ключевые слова: Химическая неоднородность, кузнечный слиток, кристаллизация, компьютерное моделирование.

На основании компьютерного моделирования и обобщения имеющегося опыта изучения химической неоднородности кузнечных слитков выявлены общие закономерности распределения ликватов в осевом и радиальном направлении.

Химическая неоднородность кузнечных слитков может явиться причиной повышенной дисперсии свойств готовой металлопродукции. Проявление ее в грубых формах (например, в виде шнуров внецентренной ликвации) приводит к затруднениям при изготовлении изделий ответственного назначения, а в ряде случаев и к забракованию заготовок и готовой металлопродукции.

Образование химической неоднородности слитка является неизбежным следствием особенностей протекающих при затвердевании процессов, при этом степень развития химической неоднородности определяется кинетическими особенностями затвердевания, зависящими, в свою очередь, от размеров и конфигурации затвердевающего объекта (слитка).

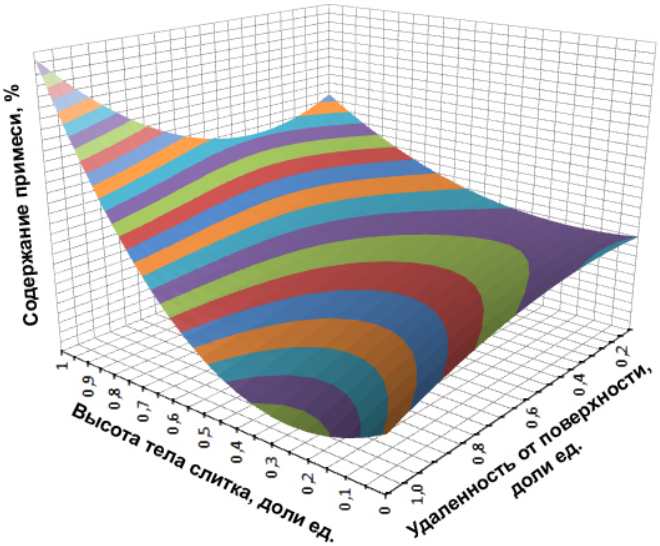
Наименьшая степень развития химической неоднородности формируется в максимально быстро затвердевающих слитках, т.е. в слитках с наиболее развитой удельной (приходящейся на единицу массы) поверхностью охлаждения: слитки с высоким или сверхнизким отношением Н/Д (отношение высоты тела слитка к его среднему диаметру). Наибольшей химической неоднородностью характеризуются слитки с Н/Д = 0,3…0,5.

Несмотря на то, что изучение природы образования химической неоднородности являлось предметом многочисленных исследований задача разработки геометрии слитков, обеспечивающей опти-

мальное сочетание широты их целевой номенклатуры и степени развития химической неоднородности продолжает оставаться актуальной до настоящего времени.

В связи с этим в данной работе сделана попытка разработки рекомендаций совершенствования геометрии кузнечных слитков с целью минимизации их химической неоднородности при сохранении универсальности применения.

В первой части приведено качественное описание химической неоднородности слитков и сделана попытка трактовки полученных на практике результатов. Во второй части приведены результаты изучения влияния геометрии слитков на их химическую неоднородность по данным компьютерного моделирования. Сформулированы обобщающие технологические рекомендации по оптимизации геометрии слитков с целью уменьшения их химической неоднородности.



Общая картина распределения ликватов в слитке в осевом и радиальном направлениях (для слитков, геометрия которых обеспечивает наличие условий для направленного затвердевания и исключает условия для формирования шнуров внецентренной ликвации)

Обобщение имеющихся в открытой печати и наработанных в течение более 50 лет в АО «НПО «ЦНИИТМАШ» результатов исследования химической неоднородности кузнечных слитков показывает, что в общем случае содержание ликватов по радиусу слитка от периферии к центру уменьшается в донной части; по-разному ведет себя в среднем сечении и существенно возрастает в подприбыльном сечении; при этом содержание примеси в приповерхностных слоях слитка, как правило, слабо (на 10…15 % отн.) возрастает снизу вверх (см. Рисунок). Химическая неоднородность возрастает по мере увеличения массы слитка. При фиксированной массе наименьшей химической неоднородностью обладают слитки с минимальным поперечным сечением или затвердевшие при интенсификации теплоотвода.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 16-38-50023.

ПОЛУЧЕНИЕ MAX-ФАЗ Ti_3AlC_2 И Ti_2AlC

Ершова Т.Б., Власова Н.М., Теслина М.А., Астапов И.А.

ФГБУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН
г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153, e-mail: secretar@im.febras.net

Ключевые слова: MAX-фаза; карбид титана; система Ti-Al-C.

В работе представлены результаты исследования по получению методом порошковой металлургии материалов, содержащих MAX-фазы системы Ti – Al – C, с использованием стружки от обработки резанием заготовок из титана марки ВТ1-0.

В системе Ti – Al – C возможно получить MAX-фазы – Ti_3AlC_2, Ti_2AlC. Также не исключено образование MAX-фазы Ti_2AlN из-за наличия азота в поверхностном слое титановой стружки (по РФА – TiN и TiO, (TiO_2) по условным концентрациям в сумме не менее 30-35%). Необходимо отметить, что свойства лишь некоторых MAX-фаз изучены достаточно широко, а область применения их в настоящее время только исследуется.

Порошковые смеси готовились с 20мас. % избытком углерода и алюминия относительно стехиометрического соотношения. Исходная порошковая смесь состоит из Ti – 80 мас.%, Al – 12 мас. %, C – 8 мас. %. В качестве компонентов использовалась алюминиевый порошок (ГОСТ 6058-73), стружка технического титана ВТ1-0, измельченная в планетарной шаровой мельнице РМ 400 в атмосфере аргона, и порошок графита (особо чистый более 99,2 % углерода, не более 0,03% серы).

Изучено влияние избыточного содержания углерода и алюминия на фазовый состав, структуру и свойства получаемого материала в зависимости от температуры спекания и продолжительности спекания.

Материалы из исходной порошковой смеси, полученные при температуре спекания 1200° С отличаются низкой механической прочностью, за счет пористости. Структура представлена отдельными металлическими включениями размером до 30 мкм. При продолжительности спекания 1 час образуется материал, основной фазой которого является MAX-фаза состава Ti_2AlN, с включениями состава $TiC_{0,3}N_{0,7}$ и оксидом алюминия. При увеличении продол-

жительности спекания до двух часов происходит насыщение углеродом двух фаз, которые переходят в $Ti_2Al(C_{1-x}N_x)$ и $TiC_{0,7}N_{0,3}$. При этом количественное соотношение обогащенных углеродом фаз не изменяется. Образование MAX-фазы Ti_2AlN обусловлено содержанием в порошке титана азота, в результате взаимодействия во время резания воздуха с поверхностью стружки при высокой температуре.

Добавление дополнительно 20 мас.% углерода в смесь способствует образованию в спеченном при 1200° С (2 часа) материале карбида титана стехиометрического состава TiC, крупные включения которого достигают 3 мкм и расположены в матрице из MAX-фазы Ti_2AlN. В данном случае содержание карбида титана возрастает (приблизительно в 2 раза), по сравнению с материалом, полученным при спекании исходной смеси без избытка углерода, что связано не только с увеличение количества углерода, но и отсутствием насыщения другой фазы углеродом. Низкая микротвердость материала обусловлена малым содержанием карбида (в основном в поверхностном слое частиц), невысокой твердостью матрицы и пористым строением материала.

Материал, полученный спеканием исходной смеси с добавлением 20 мас.% алюминия при температуре 1200° С (1час), представлен $TiC_{0,7}N_{0,3}$ и Al_2O_3.

Спекание исходной смеси при 1300° С (1-2 часа) позволяет получать трехфазный материал, состоящий из MAX-фазы Ti_3AlC_2, карбонитрида $TiC_{0,7}N_{0,3}$ и Al_2O_3, причем их количественное соотношение практически одинаково. Добавка к исходной смеси 20 мас.% углерода приводит к образованию минимального количества Ti_3AlC_2 и Al_2O_3. Основной фазой материала является $TiC_{0,7}N_{0,3}$. Избыточное содержание в исходной смеси алюминия (20 мас.%) позволяет получать спеканием продолжительностью 1 час при 1300° С материал, содержащий одновременно две MAX-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC, а также карбид титана стехиометрического состава TiC. Причем основной фазой в материале является Ti_2AlC, а количество Ti_3AlC_2 и TiC практически одинаково. Содержание Al_2O_3 в данном случае минимально.

Спекание при температуре 1400° С (2 часа) исходной смеси и смеси с избыточным содержанием углерода приводит к формированию материалов, основной фазой которых является $TiC_{0,7}N_{0,3}$.

Добавление углерода исключает возможность образования MAX-фазы Ti_3AlC_2, которая обнаруживалась в материале без избытка углерода в исходной смеси, а также приводит к резкому уменьшению содержания Al_2O_3 в материале. Избыток алюминия способствует формированию материала, состоящего из MAX-фазы Ti_2AlC (матрица) с максимальным содержанием включений фазы TiC и минимальным содержанием Ti_3AlC_2 и Al_2O_3. Это положительно влияет на микротвердость материала (таблица 1).

Таблица 1 Микротвердость спеченных при разных температурах материалов

Состав смеси	Температура спекания, ° С	Микротвердость (среднее значение и разброс значений), ГПа
исходная смесь	1300	1,4 (0,8-2,5)
	1400	1,6 (0,9-2,4)
исходная смесь + 20 мас.% С	1300	1,5 (1,1-2,0)
	1400	2,5 (2,1-3,0)
исходная смесь + 20 мас.% Al	1300	4,6 (2,9-5,9)
	1400	4,9 (2,9-8,9)

Выводы:

1) Установлено, что спекание исходной смеси порошка из измельченной стружки титана, алюминия и углерода при температуре 1200° С приводит к образованию MAX-фазы Ti_2AlN.

2) Добавление избыточного углерода (20 мас.%) в исходную смесь позволяет уменьшить до минимума содержание оксида Al_2O_3 в материале.

3) Добавление избыточного алюминия (20 мас.%) позволяет получить максимальное содержание карбида титана TiC стехиометрического состава, что приводит к увеличению микротвердости полученного материала.

4) Определены режимы, позволяющие получать материал, содержащий одновременно две MAX-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC и карбид титана стехиометрического состава TiC.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА КРЕМНИСТО-ТИТАНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ДВУХ КАЧЕСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ: ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА И ВОЛЛАСТОНИТА

Заблоцкая Ю.В., Садыхов Г.Б., Гончаренко Т.В., Олюнина Т.В.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: nboxclear@gmail.com

Ключевые слова: искусственный рутил, волластонит, кремнисто-тита–новый концентрат, Ярегское месторождение.

Россия располагает крупными запасами титанового сырья, которые по концентрации рудных минералов (ильменита, рутила, циркона) вполне сопоставимы со многими крупнейшими зарубежными месторождениям. Одним из наиболее богатых отечественных месторождений (с содержанием титана 10-12% TiO_2) являются нефтеносные лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения (Республика Коми) [1]. В данных песчаниках титан в основном представлен лейкоксеном, который состоит из двух минералов – рутила (анатаза) и кварца, находящихся в тонком взаимном прорастании. Отличительной особенностью лейкоксеновых концентратов является высокое содержание кремнезема (40-45% SiO_2), половина которого представлена в виде свободных зерен. Кроме титана и кремния в нем присутствуют небольшие количества железа (2,5-3% Fe_2O_3), алюминия (3,0-4,0% Al_2O_3), а также хрома, ниобия и редких земель [2].

В последние годы в ИМЕТ РАН были проведены научно-исследовательские работы по гидрометаллургической переработке лейкоксенового концентрата, направленные на получение качественного высокотитанового сырья, пригодного для производства титана и пигментного TiO_2. Как было показано выше, лейкоксен Ярегского месторождения является комплексным кремнисто-титановым сырьем, то при разработке технологического процесса ставилась цель одновременного получения с искусственным рутилом кремнийсодержащей продукции в качестве второго товарного продукта. При этом наиболее целесообразным является получение волластонита, производство которого в России практически отсутствует.

Кремнисто-титановые концентраты, обогащенные по титану с помощью предварительного магнетизирующего обжига и электромагнитной сепарации путем удаления свободного кварца, подвергаются автоклавному выщелачиванию известковым молоком с целью глубокого обескремнивания. В результате происходит селективное растворение тонко вкрапленной части кремнезема из зерен рутила. Процесс обескремнивания осуществляется в области температур 200-220°С в присутствии небольшого количества NaOH, выступающего в качестве инициатора и транспортного агента в процессе связывания SiO_2 в $CaSiO_3$ [3]. Полученный в оптимальных условиях автоклавного выщелачивания искусственный рутил с 90-94% TiO_2 при высокой его степени извлечения (98,6%) является высококачественным сырьем для производства титана и его пигмента хлорным способом. Следует отметить, что содержащиеся в лейкоксеновом концентрате редкие и редкоземельные элементы концентрируются в рутильном продукте, что существенно облегчает их дальнейшее извлечение (в виде твердого остатка) при производстве тетрахлорида титана.

Показано, что при использовании кремнисто-титанового концентрата, благодаря приобретенным магнитным свойствам при предварительном обогащении, обеспечивается последующее четкое разделение продуктов автоклавного выщелачивания – рутильного продукта от гидрата метасиликата кальция – $CaSiO_3 \cdot xH_2O$ и непрореагировавших частиц кварца. После термической обработки гидрата метасиликата кальция при 1000-1050°С получают кристаллический продукт, который представляет собой белое высокодисперсное вещество со структурой β-волластонита. При изучении морфологических свойств прокаленных образцов силиката кальция с помощью растрового электронного микроскопа было показано, что они представляют собой агломераты, состоящие из игольчатых кристаллов [4].

Реализация предложенного процесса позволит коренным образом решить сырьевую проблему титана в России и организовать в республике Коми на базе Ярегского месторождения экологически чистое производство искусственного рутила и одновременно создать производство универсального многофункционального материала – волластонита.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тигунов Л.П., Быховский Л.З., Зубков Л.Б.* Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. № 17. М.: Изд-во ВИМС, 2005. 104 с.

2. *Игнатьев В. Д., Бурцев И. Н.* Лейкоксен Тимана. СПб.: Наука, 1997. 214 с.

3. *Заблоцкая Ю.В., Садыхов Г.Б., Гончаренко Т.В., Олюнина Т.В., Анисонян К.Г., Тагиров Р.К.* Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием $Ca(OH)_2$ // Металлы, 2011. №6. С. 9-14.

4. *Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В.* Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком // Перспективные материалы, 2015. №1. С. 65-71.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА ИЗ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Занавескин К.Л.[а,б], Масленников А.Н.[б], Занавескина С.М.[б], Колпаков И.Е.[б]

[а] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект 29.*

[б] *Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» 105064, Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6. Email: zakon82@mail.ru*

Ключевые слова: хлорирование, лейкоксен, автоклавный концентрат, тетрахлорид титана, диоксид титана, кипящий слой, Ярегское месторождение.

В условиях снижения мировых цен на нефть поиск решений, направленных на поддержание рентабельности освоения и эксплуатации месторождений высоковязкой нефти, является актуальной задачей. Повысить экономическую эффективность предприятий нефтяной отрасли возможно за счёт вовлечения в промышленную переработку концентратов редких металлов, образующихся при добыче и переработке высоковязких нефтей, с целью получения попутной продукции.

В процессе добычи высоковязкой нефти Ярегского месторождения шахтным методом на поверхность извлекают нефтетитановую руду, которая, помимо углеводородной составляющей, содержит ценные рудные полезные ископаемые, в том числе рутил, анатаз, циркон, монацит и ксенотим. В результате обогащения нефтетитановой руды выделяют коллективный кварц-лейкоксеновый концентрат, в котором концентрируются все вышеперечисленные рудные минералы. Помимо основных компонентов, которые перечислены в табл. 1, концентрат содержит 150 г/т ZrO_2, 380 г/т V_2O_5, 700 г/т Nb_2O_5 и 50 г/т Nb_2O_5 [1].

Таблица 1. Химический состав ярегского концентрата в пересчете на высшие оксиды, % масс.

Компонент	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Прочие
Содержание	66,14	28,81	2,64	1,74	0,13	0,32	0,22

Носителем титана в концентрате являются зерна лейкоксена, представляющие собой полиминеральный агрегат, состоящий в основном из микрокристаллов оксидов титана, разного количества тонкозернистого кварца в срастании с алюмосиликатами. Особенность минерального строения зерен лейкоксена не позволяет провести обогащения концентрата физическими методами сепарации с получением мономинеральных фракций. Дальнейшую доводку концентрата возможно осуществить методом автоклавного выщелачивания.

В зависимости от условий проведения процесса автоклавного выщелачивания содержание TiO_2 и количество примесей в концентрате может меняться в широком диапазоне. Для разработки технологии переработки концентрата необходимы сведения о влиянии примесей, образующихся в ходе процесса выщелачивания, на дальнейшую переработку обогащенного концентрата в $TiCl_4$.

Целью настоящей работы является выявление особенностей процесса автоклавного выщелачивания, а также получение сведений о влиянии примесей в автоклавном концентрате на процесс его дальнейшей переработки в тетрахлорид титана.

Выщелачивание осуществлялось водным раствором гидрооксида натрия в лабораторном автоклаве в интервале температур 180-200°C, при соотношении жидкость/твердая фаза 3-4 мл/г. Состав образующихся продуктов характеризовался методами ИСП АЭС, РЭМ, ЭДС и РФА.

В результате автоклавного выщелачивания концентрата образуется шламовая фракция. Основной причиной образования шлама является протекание побочных реакций взаимодействия щелочи как с минеральными примесями, так и с рудной составляющей концентрата. Помимо целевой реакции взаимодействия кварца со щелочью в процессе выщелачивания могут протекать побочные реакции, приводящие к образованию пяти примесных соединений: содалита, магнетита, титаната натрия, метатитановой кислоты и титаносиликата натрия. В то же время, подбирая условия проведения процесса, возможно контролировать образование титансодержащих примесей. Содержание содалита в продукте зависит только от начальной концентрации оксида алюминия.

Таблица 2. Химический состав автоклавного концентрата в пересчете на высшие оксиды, % масс.

Компонент	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Прочие
Содержание	93,15	3,35	1,31	1,81	0,12	0,05	0,21

Экспериментально показано, что содалит является вредной примесью, которая влияет на извлечение диоксида титана в тетрахлорид титана при переработке автоклавного концентрата в реакторе кипящего слоя. В процессе хлорирования содалит превращается в алюмокремниевую шпинель которая инертна к воздействию хлора и накапливается в реакционной зоне. По мере накопления, шпинель покрывает частицы концентрата равномерным слоем, затрудняя подвод реагентов к поверхности TiO_2. В результате процесс хлорирования практически останавливается, конверсия TiO_2 составляет 88,7 %.

Дешламация пульпы приводит к удалению основной массы содалита. Последующая обработка автоклавного концентрата слабым раствором кислоты позволяет очистить зерна от примесей и получить высококачественное титансодержащие сырьё. Так в результате обработки концентрата водным раствором щелочи (C_{NaOH} = 20 %; *ж:тв* = 4 мл/г; t = 180 ºC, τ = 1 час) с последующей промывкой полученного продукта 0,1М соляной кислотой был получен продукт химический состав которого представлен в табл. 2. При хлорировании полученного образца конверсия TiO_2 составила 96,2 %. Потери TiO_2 с унесенной пылью из реактора кипящего слоя является основной причиной неполной конверсии диоксида титана.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-13-00171).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Занавескин К.Л.* Особенности химического и минерального состава чернового кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения / К.Л. Занавескин, А.Н. Масленников, М.Н. Махин и др. // Обогащение руд. – 2015. – №5. – С. 25 -32.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОКИПЯЩИХ ПРОДУКТОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НЕФТИ

Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Махин М.Н., Занавескин Л.Н.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект 29.
zakon82@mail.ru

Ключевые слова: гидроконверсия, тяжелая нефть, микроэлементы нефти, концентраты, ИСП АЭС, рентгеноструктурный фазовый анализ.

В ИНХС им. А.В.Топчиева РАН разработан новый процесс каталитического гидрирования остатков различных нефтей, включая тяжелые нефти и природные битумы. Высокая эффективность переработки достигается за счёт применения новых наноразмерных катализаторов на основе молибдена и никеля. Технология обеспечивает высокую степень конверсии сырья в дизельное топливо и бензин, при этом выход остатка с температурой кипения ≥ 520 ^{o}C составляет всего 4,0-4,5 %масс. В результате гидроконверсии нефти и последующей дистилляции отработанный катализатор, а также микроэлементы нефти концентрируются в высококипящей фракции (ВКФ) [1]. Разработка методов извлечения молибдена, никеля и ванадия из ВКФ с целью получения дополнительных видов продукции, а также регенерации отработанного Mo-Ni катализатора является актуальной задачей.

Объектом исследования являлась ВКФ, полученная на укрупненной лабораторной установке. Определение содержания металлов в ВКФ осуществлялось на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCap 6300 duo ThermoScientific (США). Навеска пробы массой 0,5 г помещалась во фторопластовый автоклав XP-1500 CEM (США). К пробе добавляли 10 мл азотной кислоты (ОСЧ) и после герметизации автоклава проводили разложение пробы в микроволновой системе подготовки проб Mars-5 CEM (США). Подъём температуры внутри автоклава до 200°C обеспечивал полное окисление углерода ВКФ азотной кислотой.

В табл. 1 представлены данные по содержанию металлов в образце ВКФ. Суммарное содержание металлов в ВКФ не велико и в пересчёте на оксиды составляет 0,88% масс.

Таблица 1. Содержание металлов в ВКФ в пересчёте на оксиды, г/т.

Комп.	Al_2O_3	CaO	CoO	CuO	Fe_2O_3	K_2O	MgO
Содер.	84,8	72,4	1629,2	22,3	944,3	10,5	26,8

Комп.	MnO	MoO_3	Na_2O	NiO	SiO_2	V_2O_5	ZnO
Содер.	8,5	3186,9	155,3	520,0	250,1	1821,1	49,6

Повысить концентрацию металлов возможно путём сжигания ВКФ. При этом тепло, образующиеся в результате горения, может быть использовано для выработки электроэнергии. Образующаяся при этом зола представляет собой коллективный концентрат редких и цветных металлов. Одним из наиболее ценных компонентов ВКФ является молибден. В процессе сжигания он может возгоняться за счёт образования легколетучего ангидрида, что приведет к снижению выхода молибдена в золе.

Экспериментальные исследования по сжиганию ВКФ при различных температурах подтверждают возможность применения этого способа. Навеску пробы ВКФ массой 10,00 г помещали в платиновый тигель. Сжигание осуществлялось в воздушной среде в лабораторной трубчатой печи Nabertherm RT-1300 (Германия).

Выход золы составил 0,86% при 600°С, 0,87% при 700°С и 0,84% при 800°С. В табл. 2 представлены данные результатов анализа образцов проб золы. Анализ полученных данных показывает, что независимо от температуры сжигания, содержание всех компонентов в золе остаётся практически постоянным.

Таблица 2. Содержание основных компонентов в золе, полученной при различной температуре, % масс

Компонент	Начальное соотношение	Составы образцов зол при различных температурах		
		600°С	700°С	800°С
MoO_3	36,29	38,84	38,04	38,38
V_2O_5	20,74	19,66	18,67	18,43
CoO	18,55	19,88	20,34	20,16
Fe_2O_3	10,75	9,59	11,02	10,62
NiO	5,92	5,73	5,97	5,79
Прочие	7,75	6,30	5,97	6,61

Рентгеноструктурный анализ образцов золы показал, что в процессе сжигания компоненты золы находятся не в виде индивидуальных оксидов, а образуют двойные и тройные оксиды. В частности, молибден связывается в прочные молибдаты никеля и железа которые устойчивы к воздействию температур.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность применения метода сжигания ВКФ процесса гидроконверсии для получения концентрата редких и цветных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я.* Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М: Издательство “Наука”, 2012, 222 с.

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА В СТРУЕ ПЛАЗМЫ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ

Захаров М.Н., Рыбалко О.Ф., Ильиных С.А., Чусов С.А., Долматов А.В.

ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, 620016, г.Екатеринбург, ул.Амундсена 101, e-mail: mr.mizani@mail.ru

Ключевые слова: плазменные покрытия, плазма, порошок ВТ-22, истирание, фаза, комбинированные покрытия.

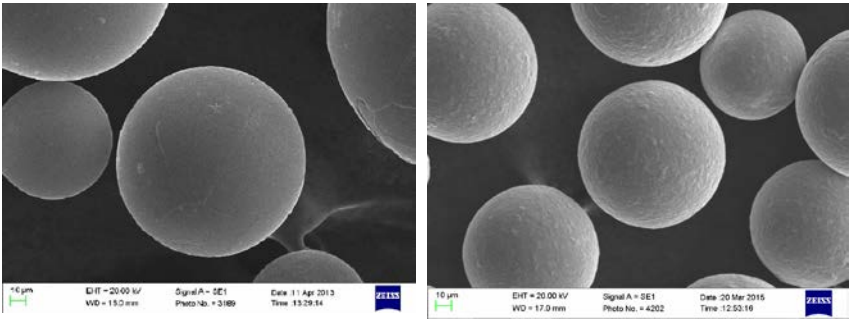
Целью нашего исследования было изучение влияния процесса механического истирания и плазмообразующего газа на химический и фазовый составы титансодержащих порошков, применяемых для получения плазменных покрытий.

В качестве объекта изучения был выбран порошок сплава ВТ-22, как материал, планируемый для получения защитных покрытий. Для нанесения плазменных покрытий требуется порошок предпочтительной крупностью от +20 до –100 мкм. Так как в наличии был порошок фракции +100, то его подвергли истиранию в виброистирателе «ИВ-Микро».

Исследование влияния времени истирания на химический и фазовый составы и выход годной фракции показало, что оптимальным временем истирания для максимального выхода годной фракции является 30 минут, при этом содержание неметаллических элементов (углерод, кислород, азот) возрастает.

Рентгенофазовый анализ полученных порошков на дифрактометре «D8 ADVANCE» показал, что основной фазой является твердый раствор элементов сплава в β-Ti. При этом с увеличением времени истирания незначительно растет количество фазы твердого раствора в α-Ti и нитрида титана $Ti_4N_{2.3}$. После истирания порошка ВТ-22 в течение 60 минут появляется фаза карбонитрида титана $TiC_{0.3}N_{0.7}$.

По результатам изучения морфологии частиц порошка ВТ-22 до и после истирания (рисунок 1) на сканирующем электронном микроскопе «Carl Zeiss EVO 40», можно сделать вывод о том, что при истирании сферических частиц порошка форма их не меняется.



а б

Рисунок 1. Морфология поверхности частиц порошка ВТ-22:
(*а*) – до истирания, (*б*) – после истирания. Ув.-1000

Полученные порошки были обработаны на установке плазменного напыления (УПН) «Корвет 4» с использованием двух типов плазмообразующих газов: «воздух» и «воздух + метан». Химический анализ порошков, прошедших через плазму, показал, что в первом случае идет незначительное увеличение содержания неметаллических элементов (углерод, азот, кислород). Во втором случае также увеличивается количество углерода и азота, при этом резко возросло содержание кислорода. Рентгенофазовый анализ порошка, полученного после прохождения через плазму типа «воздух» не показал какого-либо изменения фаз в сравнении с исходным порошком. А в случае с плазмой типа «воздух + метан» появляется новая отдельная фаза, состоящая преимущественно из смеси оксидов титана.

Исследования плазменных покрытий, полученных нанесением на стальные подложки вышеуказанных порошков, показали в обоих случаях высокую твердость и плотность. Полученные покрытия прошли испытания на твердость, микротвердость, адгезию (трехточечный изгиб) и направлены на испытание на коррозионную стойкость в камере соляного тумана.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕРМО- И ИЗНОСОСТОЙКОГО ДО 1200 ºС НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ

Зорин И.В., Дубцов Ю.Н., Соколов Г.Н., Лысак В.И., Бессонов О.И.

Волгоградский государственный технический университет, 400005, проспект им. В.И. Ленина, д 28, zorin.iv@vstu.ru

Ключевые слова: алюминид никеля, наплавленный металла, легирование, термостойкость, кристаллизация.

Известно, что наиболее эффективными для работы в температурном интервале 1100…1200 °С являются жаропрочные сплавы на основе γ'-Ni_3Al, получаемые методами высокоградиентной направленной кристаллизации (ВГНК) с формированием в объеме всего изделия структуры, обладающей заданной кристаллографической ориентацией. Однако применение таких методов для восстановления локального объема изделий или создания специальных слоев функционального назначения представляет большую технологическую трудность. Это повышает востребованность технологически гибких процессов наплавки с использованием материалов на основе γ'-Ni_3Al для изготовления изделий и металлургического инструмента (трубопрошивные оправки, прессовые штампы), интенсивно изнашивающихся вследствие деформирования металла в условиях циклического температурно-силового воздействия до 1200 °С.

Исследовали формирование структуры термостойкого до 1200 °С экономнолегированного наплавленного металла на основе Ni_3Al под влиянием ультрадисперсных частиц в условиях сложного термодеформационного цикла дуговой наплавки, на режимах наплавкой на режимах, обеспечивающих формирование градиента температуры на фронте кристаллизации в интервале 90-100 ºС/см.

Исследованиями наплавленного металла системы Ni-Al-Cr-W-Mo-Ta установлено, что его структура является подобной строению γ'+γ эвтектических сплавов, полученных методом ВГНК. Сравнительный анализ результатов дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) показал, что легирование сплава ультрадисперсными частицами карбида вольфрама изменяет кинетику его затвердевания, проявляющуюся в уменьшении температурного интервала

кристаллизации первичных γ+γ' дендритов вблизи области образования γ'-Ni_3Al фазы на диаграмме состояния системы Ni-Al и расширения области, соответствующей протеканию перитектической реакции L+γ ↔ γ'. Данная реакция обусловливает увеличение содержания объемной доли γ′-фазы в структуре, а ее протекание сопровождается перераспределением молибдена, тантала и вольфрама в объеме γ'- и γ-фаз формирующегося дендрита, что способствует повышению степени их упрочнения. В наплавленном металле, легированном WC молибден и вольфрам стремятся распределиться равномерно между исследуемыми фазами, что увеличивает влияние этих элементов на прочностные характеристики при повышенных (до 1200 ºС) температурах. Изменения в характере кристаллизации металла также связаны с отсутствием пика на ДСК-кривой от теплового эффекта образования избыточных т.п.у.-фаз.

Влияние легирования ультрадисперсными частицами WC проявляется в повышении (в 1,5 раза) количества циклов до появления первой трещины термической усталости, а также изменением характера зарождения трещины. Повышение термостойкости металла, легированного наночастицами карбида WC, может быть связано с изменением морфологии выделений т.п.у.-фаз в процессе термоциклирования. Эти фазы приобрели кубическую форму, которая является менее активным концентратором напряжений в металле, чем – пластинчатая.

Анализ результатов склерометрических испытаний, показал повышение в 1,5-2 раза показателя стойкости к деформированию наплавленного металла на основе алюминида никеля (20Х4Н75М3В3Ю11ТТ2) в интервале температур 800-1200 °С по сравнению со металлом, наплавленном без ультрадисперсных частиц WC. Вероятный механизм, лежащий в основе полученных результатов следует рассматривать как результат формирования в наплавленном металле самоорганизующейся в процессе кристаллизации структуры, в которой под влиянием частиц WC повышается степень упрочнения γ' фазы танталом, а также вольфрамом и молибденом соответственно.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-08-01276 и 16-38-00764, а также гранта Президента РФ № МК-4713.2016.8.

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕННОСТИ НА МОРФОЛОГИЮ И РАСПОЛОЖЕНИЕ СУЛЬФИДОВ И ОКСИСУЛЬФИДОВ В СТАЛИ

Зюбан Н.А., Руцкий Д.В., Гаманюк С.Б.

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», 400005, г Волгоград, пр.Ленина 28, e-mail: tecmat@vstu.ru

Ключевые слова: неметаллические включения, раскисление, окисленность, металлический расплав.

Современные способы производства стали характеризуются весьма эффективными технологиями, обеспечивающие за счёт применения способов внепечной обработки высокий уровень механических и эксплуатационных свойств изделий машиностроения. Большая роль в этих процессах отводится предкристаллизационной подготовке металла, как фактора, определяющего особенности развития дальнейших процессов затвердевания и образования дефектов. Важнейшим элементом в этих процессах является управление формированием и видом неметаллических включений, так как их химический состав, физические свойства, деформируемость, размеры, форма и распределение оказывают комплексное, разнонаправленное воздействие на качество металла, подвергающегося внепечной обработке. При этом стремление к достижению сверхнизких концентраций растворённых газов и вредных примесей в металле не всегда приводит к ожидаемому результату. Так при отливке крупных слитков в вакууме были отмечены случаи снижения пластических свойств получаемых из них поковок, что связано с особенностями распределения оксидов, сульфидов и оксисульфидов в условиях кристаллизации металла при низких концентрациях кислорода в стали.

С целью выявления влияния степени раскисленности стали на морфологию и расположение сульфидов в низкоуглеродистых, среднеуглеродистых и среднелегированных сталей, были проведены лабораторные эксперименты по отливке образцов из сталей 20, 45 и 38ХН3МФА с различными вариантами раскисления алюминием и силикокальцием. При исследовании образцов из стали 20 была выявлена обратно пропорциональная зависимость между индексами загрязнённости сульфидных и оксисульфидных включений, рис. 1

Полученные результаты указывают на наличие баланса между содержанием сульфидов и оксисульфидов в стали, зависящего от концентрации растворённого кислорода в металле. При существенном уменьшении кислорода в металле количество оксидов и оксисульфидов резко сокращается и сульфидная фаза выделяется в виде легкоплавкой эвтектики, располагаясь по границам литого зерна.

Рис. 1. Загрязнённость образцов сульфидными и оксисульфидными включениями: *1* – без раскислителя, *2 – 4* – раскисление Al от 0,05 до 0,22 %, *5 – 6* – раскисление SiCa от 0,1 до 0,3 %, *7 – 8* – совместное раскисление Al и SiCa

Образцы из стали 45 раскисляли одним алюминием в количестве 0,7 и 1,5 кг/т. Было установлено, что при возрастании вводимого алюминия значительно увеличивается количество сульфидов на межзёренных границах. Это объясняется вытеснением в процессе кристаллизации высокоглинозёмистых включений в междендритные пространства за счёт высокого межфазного натяжения между ними и расплавом, ассимиляцией ими других легкоплавких оксидов и сульфидов, что и обусловливает насыщение границ зерна включениями в конце процесса затвердевания.

Сталь 38ХН3МФА раскисляли одним силикокальцием в количестве 0,25 кг/т. Исследования образцов показали отсутствие сульфидов на границах литых зёрен, что объясняется как относительно низким содержанием серы в металла (0,01 %), так и модифицирующим воздействием силикокальция, который образует твёрдые растворы переменного нестехиометрического состава преимущественно глобулярной формы. Это создаёт весьма благоприятные условия для расположения на них сульфидной плёнки и формирования оксисульфидов. Благодаря этому сульфиды измельчаются, меняют свою форму и, располагаясь внутри зерна «очищают» его границы.

Формирование сульфидных включений является сложным процессом, зависящим от степени раскисленности стали, вида и коли-

чества вводимого раскислителя, исходного содержания серы в металле. Расположение включений относительно границ зерна определяется не только их температурой плавления, но и поверхностными свойствами, обеспечивающими возможность вытеснения включений в междендритные пространства и фиксацию их на границах литых зёрен в конце процесса затвердевания. Особенно в этом отношении неблагоприятен алюминий, который весьма широко используется в качестве раскислителя. Применение для раскисления силикокальция обеспечивает модифицирующее воздействие с образованием оксисульфидов глобулярной формы. При выборе элемента-раскислителя необходимо учитывать не только его раскисляющую способность, но и влияние на особенности расположения образующихся неметаллических включений относительно границ зерна.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60007 мол_а_дк.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ И ДИСПЕРСНОСТИ ЛИТОЙ СТРУКТУРЫ СТАЛЬНЫХ СЛИТКОВ [1]

Зюбан Н.А., Руцкий Д.В., Палаткин С.В., Палаткина Л.В., Толстых Д.С.

Волгоградский государственный технический университет
400005, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28, e-mail: lv.palatkina@yandex.ru

Ключевые слова: крупный кузнечный слиток, литая дендритная структура, дендритный параметр, трещины.

Повышение физической и химической однородности по высоте и сечению кузнечных слитков, а также уменьшение макроскопических и микроскопических дефектов является актуальной задачей, имеющей научное и прикладное значение [1]. Так, например, разработка новых технологических решений на основе управления процессом затвердевания крупных объёмов металла является одним из приоритетных направлений при решении проблем снижения разброса значений механических свойств по сечению длинномерных заготовок, а соответственно и снижение брака таких уникальных изделий как судовые валы, роторы турбогенераторов и т. д. [2].

Объектом исследований являлся слиток Cr – Ni – Mo – V стали массой 24,2 т. Дендритную структуру выявляли многократным травлением и переполировками в реактиве Обергоффера.

Общий качественный анализ однородности литой структуры слитка на трех уровнях (горизонт непосредственно над конусом осаждения и на расстоянии 1400 и 2600 мм от дна слитка) показал наличие характерных структурных зон. Зона последовательной кристаллизации состоящая их корковой и зоны столбчатых кристаллов характеризуется практическим отсутствием каких-либо несплошностей, за исключением незначительной рыхлоты в объёме металла непосредственно прилегающем к изложнице, что является следствием вакуумной защиты разливаемого металла.

В зоне крупных равноосных кристаллов при постепенном продвижении к центру слитка наблюдали плавное увеличение количества скоплений пор, (диаметром до 0,2 мм и глубиной до 3 ÷ 5 мм) и расслоений, переходящих в трещины по длине не превышающие 5 мм.

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ No. 16-38-50023

На шлифах, соответствующих зонам дугообразных, вертикальных и V–образных трещин максимальная ширина трещин и их протяженность соответственно составляли 2 и 12 мм. Анализ дендритной структуры в объёмах, прилегающих к трещинам подтвердил их кристаллизационную природу – «извилистый» характер расположения практически сплошной цепочки несплошностей в объёме металла соответствующий внешнему контуру дендритных кристаллов первичного аустенита.

Количественная оценка дисперсности дендритов (как величины обратной расстоянию между осями второго порядка) проводилась путем расчёта дендритного параметра λ в виде отношения расстояния между первой и последней осями второго порядка l, и количеством осей второго порядка n соответственно на этой длине.

Было установлено, что дендритный параметр на всех горизонтах слитка изменяется значительно – от 200 до 550 мкм. При этом при прочих равных условиях межосное расстояние в корковой зоне и зоне столбчатых кристаллов увеличивалось равномерно от минимального значения до 350 – 480 мкм, что еще раз подтверждает зависимость скорости продвижение фронта затвердевания с параметрами кристаллической структуры. Далее уже в приграничной с зоной равноосных кристаллов столбчатой зоне, достигнув определенного предела порядка 500 – 550 мкм, значения λ оставались практически неизменными вплоть до достижения геометрического центра слитка.

Таким образом дисперсность дендритной структуры по сечению слитка снижается при смене механизмов затвердевая с последовательного на объёмный, и по высоте слитка такой характер распределения дисперсности сохраняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zyuban, N.A.* A Study of the Development of Chemical Heterogeneity in Large Forging Ingots: Depending Upon the Configuration and Thermophysical Conditions of Casting / N.A. Zyuban, D.V. Rutskii e.t.c. // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. – 2014. – Volume 45, Issue 13, 24 October 2014, Pages 6200-6206

2. *Руцкий, Д.В.* Ликвация в крупных кованных изделиях / Д.В. Руцкий, С.И. Жульев, К.Е. Титов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2008. – №2. – С.21 – 27.

АНАЛИЗ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ЛИТЕЙНОГО КОКСА

Иванова В.А., Вдовин К.Н., Шамина Е.О.

ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет»
150023, Ярославль, Московский пр., 88, ivanova-waleriya@mail.ru

Ключевые слова: литейный кокс, испытания, оценка качества.

Для оценки качества литейного кокса большое значение имеет метрологическое обеспечение испытаний и измерений.

Испытания для получения показателей качества должны моделировать реальные условия эксплуатации литейного кокса. Одним из важных моментов является проведение испытаний с применением кокса товарной крупности. В настоящее время разработаны методики испытаний с применением кокса товарной крупности при определении реакционной способности и истираемости [1, 2].

Анализ существующих методов испытаний каменноугольного свидетельствует о том, что существует ряд методов, в которых испытания проводятся с применение пробы в виде порошка или крупности, не соответствующей товарной, например, испытания для определения влажности, электросопротивления, прочности.

Измерения электросопротивления литейного кокса осуществлялось на образцах различных поставщиков классов крупности 40-60, 60-80 и более 80 мм с помощью цифрового мультиметра-микроомметра CEM DT-5302 тремя операторами (табл. 1).

Результаты анализа измерения значений электросопротивления кокса свидетельствуют о тенденции к росту величины электросопротивления с увеличением класса крупности литейного кокса, который отличается повышенными значениями пористости и количества летучих веществ. Это согласуется с данными [3] и свидетельствует о том, что величина электросопротивления может применяться для оценки таких свойств кокса как пористость и количество летучих веществ. Кроме того, результаты измерений показали тесную корреляционную связь между величиной электросопротивления и зольностью, особенно для крупного литейного кокса (табл. 2).

Таблица 1. Оценка измерения величины электросопротивления литейного кокса различных классов крупности (Ом)

Партия	Класс крупности, мм								
	40-60			60-80			80 и более		
	$\bar{X}$	n	Θ	$\bar{X}$	n	Θ	$\bar{X}$	n	Θ
1	9,90	79	±0,78	9,35	24	±1,15	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	9,90	54	±1,09
3	6,68	36	±0,82	9,44	30	±1,98	-	-	-
4	6,60	17	±0,76	-	-	-	9,70	17	±2,96
5	-	-	-	7,80	27	±2,64	11,15	81	±2,72

Таблица 2. Уравнение зависимости и значение достоверности коэффициента аппроксимации между значением электросопротивления и зольностью для литейного кокса различных классов крупности

Расстояние между щупами, мм	
30	60
Класс крупности 40-60 мм	
$y = -1{,}0154x + 19{,}108$; $R^2 = 0{,}056$	$y = 693{,}38e^{-0{,}368x}$; $R^2 = 0{,}73$
Класс крупности 60-80 мм	
$y = 1{,}1905x^2 - 32{,}095x + 221{,}81$; $R^2 = 1{,}0$	$y = 1{,}6149x - 8{,}9168$; $R^2 = 0{,}52$
Класс крупности 80 мм и более	
$y = 1{,}1905x^2 - 32{,}095x + 221{,}81$; $R^2=1{,}0$	$y= -9{,}5238x2+217{,}26x-1225{,}8$; $R^2=1{,}0$

В данной работе предложен метод испытания, позволяющий оценить истираемость и абразивную способность литейного кокса. Под истираемостью (И, %) литейного кокса понимается способность сопротивляться разрушению при вибрации, имитирующей нагрузки от подвижного подъемно-транспортного оборудования (транспортер, конвейер), а абразивная способность (АС, %) – это способность изнашивать контактируемые с литейным коксом тела. В процессе испытаний происходила потеря массы как образца кокса, свидетельствующая об его истираемости, так и специальной алюминиевой пластины, характеризующая абразивную способность кокса (табл. 3).

Таблица 3. Средние значения истираемости и абразивной способности литейного кокса

Партия кокса	Показатель прочности M_{40}, %	Зольность, A^d, %	Класс размеров 40-60		Класс размеров 60-80	
			И, %	АС, %	И, %	АС, %
1	73,3	11,7	13,807	79,32	11,525	143,11
2	73,2	12,0	12,775	24,07	13,975	89,77
3	73,2	12,0	12,696	51,88	12,428	137,68
4	73,8	11,6	9,963	183, 02	8,197	210,29

Как показали результаты исследований, истираемость литейного кокса не зависит от массы образцов и связана с механическими свойствами вещества кокса. Наибольшая корреляционная связь наблюдается между массой образцов и абразивной способностью кокса класса 40-60 мм, а также между массой и абразивной способностью кокса независимо от класса размеров кусков. Кроме того, наблюдается корреляционная связь между значениями истираемости и абразивной способностью кокса именно класса 60-80. Это может быть объяснено особенностями пористого строения кокса класса 60-80. В любом случае высокая абразивная способность литейного кокса класса 60-80 может вызывать разрушение футеровки вагранки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Витькина, Г.Ю.* Исследование и совершенствование методики оценки влияния металлургических характеристик железорудного сырья и кокса на эффективность доменной плавки: дис. … канд. техн. наук: 05.16.02 / Витькина Галина Юрьевна. – Екатеринбург, 2012. – 145 с.

2. Устройство для испытания сыпучих материалов на динамическую прочность и истираемость: пат. 2264609 Рос. Федерация; МПК: 7G01N3/56A / В.С. Бубенщиков, А.Н. Харченко; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Опытно-ремонтный механический завод «Эталон»«. – № 2004117553/28; заявл. 28.05.2004; опубл. 2005, бюл. 4. – 4 с.

3. *Мучник, Д.А.* Возможности улучшения качества кокса вне печной камеры / Д.А. Мучник, В.И. Бабанин. – М.: Инфра-инженерия, 2014. – 368 с.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВА АК7Ч ПРИ ВВЕДЕНИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

Казанцева Л.А.[1], Зыкова А.П.[2], Попова Н.А.[3], Никоненко Е.Л.[2,3], Курзина И.А.[1],

[1]Национальный Исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск,пр. Ленина, 36, 634050,

[2]Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[3]Томский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003, l e-mail: yudmilka-malinka@mail.ru

Ключевые слова: сплав АК7ч, силумины, модифицирование, модифицирующая смесь, расплав, Fe-содержащие фазы.

Алюминий-кремниевые сплавы эвтектического типа обладают высокими механическими и литейными свойствами [1]. Благодаря уникальному сочетанию механических и технологических характеристик силумины широко используются в качестве конструкционных материалов. Кремний в алюминии вместе с примесями железа образуют фазу из кристаллов тройного соединения $FeSiAl_x$. Тройные соединения могут оказывать сильное влияние на снижение механических свойств, в особенности пластичности [2]. Свободный кремний является причиной горячих трещин на поверхности металла и его содержание необходимо контролировать. Силумины, вследствие малого различия по растворимости кремния при высокой и низкой температуре практически не упрочняются термической обработкой, поэтому важнейшим методом улучшения их механических свойств является модифицирование. В качестве модификаторов могут быть использованы галогениды щелочных металлов и оксиды тугоплавких металлов. Актуальным направлением в области модифицирования является применение ультрадисперсных частиц различных химических составов. При таком модифицировании происходит значительное измельчение частичек эвтектической смеси, что можно связать с торможением роста зародышей и/или с обволакиванием сформировавшихся зародышей. Объектом исследования являлся сплав марки АК7ч, полученный при модифицировании смесью на основе ультрадисперсных

порошков (УДП) оксидов тугоплавких металлов и криолита (состав, масс. %: 46,5 F; 14,3 O; 11,6 Na; 9,6 Al; 6,7 Zr; 5,8 Ti; 3,3 K; 2,2 Ca) [3]. В качестве контрольного образца выступал исходный образец сплава АК7ч. Целью работы являлось изучение влияния модифицирующей смеси (МС) на основе ультрадисперсных порошков на структурно-фазовое состояние сплава АК7ч.

Для изучения структурно-фазового состава Al-Si образцов использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ). По данным рентгенофазового анализа образцы представляют собой твердый раствор α-Al, в котором содержатся фазы β-Si, α-(Al_2FeSi) и β-(Al_5FeSi) [3]. Более подробные исследования микроструктуры исходного образца ПЭМ показали, что внутри зерна алюминия кремниевые включения присутствуют в виде цепочек частиц мелкой правильной формы с размером до 72 нм (рис. 1). Цепочки располагаются внутри зерна хаотически с расстоянием между частиц до 80 нм. Объемная доля кремниевых включений составляет ~19 об.%. В то же время частицы α-Al_2FeSi выделяются в виде пластинчатых выделений внутри зерна алюминиевой матрицы (рис. 2).

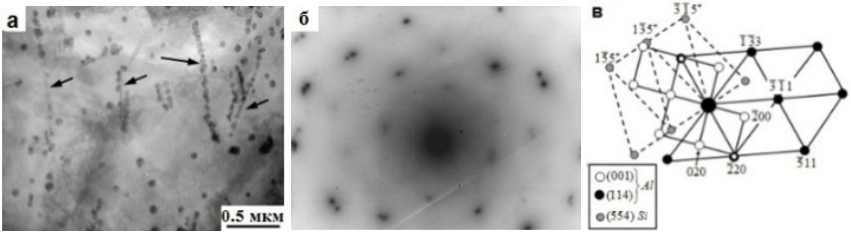


Рис. 1. Исходное состояние сплава АК7ч. Зерно Al: а) светлопольное изображение; б) микродифракционная картина участка (а); в) её индицированная схема

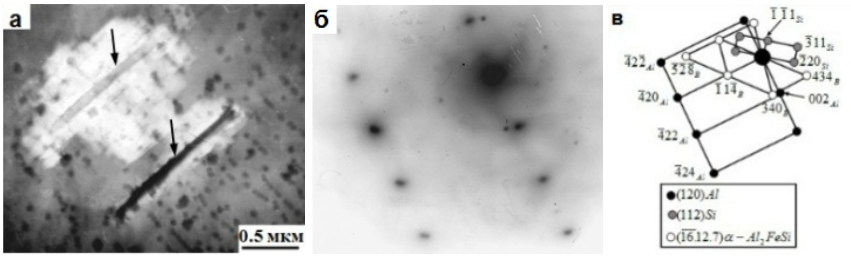


Рис. 2. Исходное состояние сплава АК7ч. Зерно Al:
а) светлопольное изображение; б) микродифракционная картина участка (а);
в) её индицированная схема

Размер пластинчатых выделений составляет – 1.3 × 0.08 мкм в объеме алюминиевого зерна доля составляет около 0.5 об.%.

По данным растровой электронной микроскопии в модифицированном образце Fe-содержащие фазы присутствуют, но размер и форма значительно изменились. На рентгенограмме эти фазы не обнаруживаются, что указывает на то, что их содержание очень мало и однозначноинтерпретировать их не представляется возможным [3]. Анализ методом ПЭМ наличие данных фаз в объеме матричных зерен не показал. Можно предположить, что железо частично присутствует в примесном количестве и недостаточном для формирования отдельных зерен Fe-содержащих фаз в матричном зерне. Экспериментальные данные, приведенные в работе [3] показывают, что после модифицирования в образцах изменилась форма Fe-содержащих фаз и уменьшились их содержание и размер.

Таким образом, исследовано структурно-фазовое состояние сплава АК7ч при введении модифицирующие смеси. Установлено формирование кремниевых включений и железосодержащих соединений в объеме матричных зерен алюминия. Размер и объемная доля включений определяется природой введенного модификатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алюминий. Свойства и физическое металловедение. Справ. Под ред. Дж. Е. Хэтча. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989, 422 с.

2. Модифицирование заэвтектического силумина фосфидами алюминия, меди и цинка / В.Г. Саньян [и др.] // Модифицирование силуминов: тр. научн.-техн. конф. – Киев, 1970. С. 83-88.

3. Исследование модифицирующей способности различных составов на микроструктуру и свойства сплава АК7ч / Казанцева Л.А, Зыкова А.П. // Перспективы развития фундаментальных наук (22-25 апреля 2014 г.): тр. XI междунар. конф. студентов и молодых ученых. Томск, 2014. – С. 941-943.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ КОМПАКТИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ

Казанцева Л.А.[1], Косова Н.И.[1,2], Пичугина А.А.[1], Владимиров А.А.[1], Сачков В.И.[1,3], Сачкова А.С.[4], Курзина И.А.[1]

[1]*Национальный Исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050,*

[2]*Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа, Россия, г. Томск, ул. Гагарина, 3, 634050*

[3]*Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322*

[4]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050, e-mail: lyudmilka-malinka@mail.ru*

Ключевые слова: гидриды, компактирование, дегидрирование, система Ti-Al, интерметаллиды, сплавы.

Титан – один из наиболее востребованных металлов, поскольку он обладает рядом преимуществ в сравнении с другими металлами. Это связано с сочетанием в нем эксплуатационных свойств таких, как малый удельный вес и высокая прочность. Алюминий является основным легирующим элементом для титана. Введение алюминия в титановые сплавы улучшает значительно не только их механические свойства при различных температурах, но и увеличивает их стойкость к окислению [1]. Введение алюминия в титановые сплавы повышает также их упругие характеристики. Для разработки и совершенствования техники, способной работать в условиях высоких температур и агрессивных сред, требуется создание новых материалов, обладающих особыми механическими, физическими и химическими свойствами и обеспечивающих длительную и надежную работу, но при этом имеют достаточно низкую удельную массу. Большой резерв в повышении свойств конструкционных материалов лежит в использовании интерметаллидных соединений (алюминидов) и материалов на их основе [2]. Легкие сплавы на основе алюминидов титана в настоящее время рассматриваются как потенциальные конструкционные материалы для использования в области температур T = 600 – 900 °C. Алюминиды титана Ti_3Al и

TiAl привлекают большое внимание благодаря тому, что они за счет своей низкой плотности позволяют добиваться значительного снижения массы деталей. Порошковая металлургия титана и его сплавов осложнена высокой активностью титана (большое сродство к кислороду). Поиск путей совершенствования технологии металлургического получения титана и его сплавов является актуальной задачей.

В настоящей работе предложена новая экологически чистая технология получения сложных композиционных материалов системы Ti-Al и материалов с добавками редкоземельных элементов (РЗЭ). В качестве исходных материалов использовали нанопорошок алюминия (НПА), губчатый титан и РЗЭ металлические. Из титана и РЗЭ получали соответствующие гидриды в токе водорода. Гидрид титана является хрупким порошком и в процессе размола-смешивания легко достигает микронных размеров. Полученные таким путем гидриды смешивали между собой, также гидрид титана смешивали с НПА и прессовали под давлением. На выходе формировали таблетку и отжигали в вакуумной системе. Важным является достижение в процессе спекания максимально полного дегидрирования заготовок изделия для достижения высоких механических свойств.

Материалы полученные по данной технологии содержат интерметаллидные фазы (Ti_3Al и TiAl) в мелкодисперсном состоянии. Установлено, что предложенным методом можно получать сложные композиции, содержащие дисперсные интерметаллидные фазы системы Ti-Al и Ti-РЗЭ. Полученные материалы характеризуются высокими механическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лучинский Г.П.* Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 471 с.

2. *Гринберг Б.А., Иванов М.А.* Интерметаллиды Ni_3Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. – Екатеринбург: Уро РАН, 2002. – 358 с.

ДВУХСЛОЙНАЯ ПЛАКИРОВАННАЯ СТАЛЬ С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННО-ЭРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

Калинин Г.Ю., Мушникова С.Ю., Фомина О.В., Харьков О.А.

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, Санкт-Петербург, ул.Шпалерная, 49, e-mail: npk3@crism.ru

Ключевые слова: плакированная сталь, коррозионно-эрозионный износ, азотсодержащая сталь.

Двухслойные стали с плакирующим слоем из нержавеющих сталей находят широкое применение в качестве коррозионно-стойких материалов в составе несущих корпусных конструкций, соприкасающихся с агрессивной рабочей средой.

Впервые вопрос о применении двухслойных сталей в качестве корпусного материала в отечественном судостроении встал в 70-х годах XX века в связи с интенсивным неравномерным износом корпусов атомных ледоколов «Арктика» и «Сибирь» при их эксплуатации в тяжелых ледовых условиях. Применение двухслойной стали с плакирующим слоем из нержавеющей стали типа 08Х18Н10Т в ледовом поясе корпуса атомного ледокола «50 лет Победы» позволило полностью устранить проблему коррозионно-эрозионного износа.

В связи с перспективой развития добычи углеводородов на шельфе Северного Ледовитого океана и круглогодичного использования Северного морского пути начато строительство более мощных атомных ледоколов. Это вызовет еще большие ледовые нагрузки на корпус ледокола, и для защиты корпуса от износа потребуется более коррозионно-эрозионная сталь.

В ЦНИИ «КМ «Прометей» к настоящему времени создана новая плакированная сталь, основной слой которой изготовлен из высокопрочной хладостойкой стали марки 10ХН3МД, а плакирующий – из высокопрочной коррозионно-стойкой стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ. Разработана промышленная технология изготовления листовой плакированной стали путем пакетной прокатки и сварки взрывом в толщинах до 50 мм.

В данной работе приведены результаты сравнительных исследований азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ и стали

08Х18Н10Т по определению износостойкости при трении о контртело на воздухе и в 3,5% растворе NaCl.

При сухом трении на воздухе азотсодержащая сталь характеризуется примерно в 2 раза меньшей интенсивностью изнашивания по сравнению со сталью 08Х18Н10Т. Установлено, что в условиях изнашивания тонкий (≤10мкм) поверхностный слой исследуемых сталей интенсивно упрочняется. В нем формируются нанокристаллические и ультрадисперсные структуры, что придает слою высокую микротвердость 6000-7500 МПа. Сталь 08Х18Н10Т, несмотря на интенсивное поверхностное упрочнение, за счет мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения с повышенной хрупкостью мартенсита, приводящего к его выкрашиванию, имеет меньшее сопротивление изнашиванию.

При трении стальных образцов в растворе хлористого натрия по кривым спада электрохимического потенциала сталей определяли скорость залечивания пассивной пленки после прекращения трения. Показано, что скорость восстановления пассивной пленки на стали 04Х20Н6Г11М2АФБ по темпу падения потенциала составляет 29 мВ/с, а стали 08Х18Н10Т – 20 мВ/с. Это означает, что залечивание пленки на стали 08Х18Н10Т происходит ~ в 1,5 раза медленнее, чем на азотсодержащей стали.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕРНОВОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Кирпичёв Д.Е., Николаев А.А., Николаев А.В., Самохин А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), 119991, г.Москва, Ленинский пр-т, 49, e-mail: imet@imet.ac.ru

Ключевые слова: Плазма, дуга, оксид, восстановление, лейкоксен, титан, кремний.

Титановое сырье на 90 – 95 % перерабатывается на пигментный диоксид титана и лишь незначительная часть используется для производства металлического титана и ферротитана. Мировые мощности производства пигментного диоксида составляют примерно 7 млн. т в год. Основным сырьём являются ильменитовые концентраты и рутил. После распада СССР ильменитовые месторождения и производство пигментного диоксида титана остались в Украине. Отечественные лакокрасочная промышленность и металлургическое производство в настоящее время вынуждены работать на импортном сырье.

Вместе с тем Россия располагает крупнейшими в мире запасами титансодержащих руд, уступая только Китаю. Примером может служить Ярегское месторождение (республика Коми), содержащее около 40 % отечественных запасов титана. Руды Ярегского месторождения представлены лейкоксеновыми песчаниками. Из этих руд получают лейкоксеновый концентрат, содержащий 40–50 % TiO_2. Дальнейшая переработка этого концентрата затруднена вследствие значительного (40–45 %) содержания SiO_2 в виде кварца.

Целью данной работы являлось исследование плазменно-дуговой восстановительной плавки указанного концентрата с получением оксидного сырья на основе титана с низким содержанием кремния. Сущность плазменно-дуговой переработки заключается в высокотемпературном углетермическом восстановлении SiO_2, содержащегося в концентрате, до летучего SiO, испаряющегося из концентрата. При этом, в отличие от других способов, не исполь-

зуются и не образуются экологически опасные вещества и не требуется предварительная подготовка концентрата. Согласно термодинамическому расчету температура восстановления должна составлять около T = 2200 K, а содержание углерода в шихте 10–20 %. Расчётные энергозатраты при отсутствии теплопотерь равны 9,2 ГДж (2556 кВт·ч) на тонну концентрата.

Восстановительную плавку проводили при атмосферном давлении в медном охлаждаемом тигле на лабораторной плазменно-дуговой печи постоянного тока. Диаметр тигля составлял 100 мм, высота 250 мм. Тигель находился под положительным электропотенциалом. Катодом дуги служил полый графитовый электрод диаметром 50 мм с осевым каналом диаметром 25 мм. Через указанный канал в анодное пятно дуги подавали шихту со скоростью ≈ 0,5 г/с. При этом происходило плавление шихты и формирование ванны расплава, которая являлась анодом дуги. Вместе с шихтой подавали аргон (0,2 н.дм^3/с), служивший транспортирующим и плазмообразующим газом.

Отходящий газ, состоявший из смеси аргона, монооксидов углерода и кремния, направлялся в теплообменник, где при охлаждении образовывался ультрадисперсный порошок на основе SiO_2 и Si. Порошок улавливался в фильтре. Таким образом, в результате плавки получали два продукта: оксидный слиток на основе титана и порошок на основе кремния.

В результате экспериментальных плавок при мощности дуги 10 – 20 кВт содержание кремния в концентрате снизилось примерно в пять раз. Были получены слитки, содержавшие 3,6 % Si и 49,2 % Ti (82,1 % в пересчёте на TiO_2). Удельная поверхность порошка, осевшего на фильтре, составляла 70 м^2/г. Порошок состоял в основном из волокон длиной порядка 1 мкм и толщиной 25 нм. Энергозатраты в экспериментах составили 6111 – 11806 кВт·ч/т концентрата, удельная производительность печи – 20 т/(м^3·сут).

ПЕРЕРАБОТКА ТОНКИХ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЫЛЕЙ

Ковязин А.А.[1], Краюхин С.А.[1], Набойченко С.С.[2]

[1]*Исследовательский центр АО «Уралэлектромедь»,*
Верхняя Пышма, Успенский проспект 1, e-mail: a.kovyazin@elem.ru

[2]*Институт материаловедения и металлургии,*
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцына,
Екатеринбург, ул Мира 19

Ключевые слова: переработка пылей, медно-мышьяковистый кек, мышьяк, выщелачивание.

В настоящее время на операции плавления концентратов, образуется промпродукт – пыли тонкой очистки, улавливаемые электрофильтрами. Тонкие пыли отличаются повышенным содержанием свинца и мышьяка. Данный промпродукт в настоящее время перерабатывают на операции плавления, тем самым увеличивая содержания в оборотных продуктах мышьяка и свинца, что в свою очередь повышает их содержание в черновой меди и последующих операциях рафинирования.

Для удаления вредных примесей из оборотных продуктов существует схема переработки данных пылей в руднотермической печи, с получением медного штейна, вторичных пылей и отвального шлака.

Таблица 1. Состав изучаемого промпродукта

	Состав, %				
	Cu	Fe	Zn	As	Pb
Пыли тонкой очистки	8-10	8-12	15-18	6-9	15-19
Вторичные пыли	2-4	1-5	16-20	17-20	22-25

Изучили процесс выщелачивания пылей тонкой очистки и вторичных пылей в сернокислотных растворах. Определили параметры влияющие на процесс выщелачивания. Для обоих видов пылей, наиболее значимыми параметрами оказались концентрация серной кислоты и температура процесса, в то время как соотношение твердое/жидкое практически не оказывает влияния на процесс. Иссле-

дуемый диапазон концентрации серной кислоты в растворе от 1 до 200 г/дм^3, температуры от 25 до 90 ^{o}C, соотношение твердое/жидкое от 1:2 до 1:12. Однако на стадии сернокислотного выщелачивания не удается достигнуть приемлемых показателей извлечения, полученные показатели извлечения при оптимальных параметры указаны в таблице 2.

Таблица 2. Извлечения при сернокислотном выщелачивании

	Извлечение, %			
	Cu	Fe	Zn	As
Пыли тонкой очистки	40	15	65	97
Вторичные пыли	40	20	75	75

Низкие показатели извлечения меди, цинка не позволяют направлять получаемый кек на получение свинца.

Кеки сернокислого выщелачивания, подвергают азотнокислому выщелачиванию с целью доизвлечения компонентов и концентрирования свинца перед плавкой. Состав получаемых кеков, %: менее 1 Cu, Zn, As; 5 – 10 Fe; 25 – 35 Pb. Растворы направляются на извлечение мышьяка в виде медно-мышьяковистого кека.

В результате переработки медеплавильных пылей удается разделить основные компоненты в следующие продукты: свинцовый кек, медно-мышьяковистый кек, медно-цинковый раствор.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Селиванов Е.Н., Скопов Г.В., Гуляева Р.И., Матвеев А.В.* Вещественный состав пыли электрофильтров печи Ванюкова // Металлург, 2014. №5. С. 92–95.

2. *Скопов Г.В., Беляев В.В., Матвеев А.В.* Вывод из оборота и отдельная переработка пыли электрофильтров плавки Ванюкова ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» // Цветные металлы, 2013. №8. С. 55–58.

3. *Шубинок А.В.* Гидрометаллургическая переработка пылей медной плавки Ванюкова // Комплексное использование минерального сырья, 1991. №9. С. 71–73.

4. *Хренников А.А., Мальцев Г.И. Лебедь А.Б., Набойченко С.С.* Об извлечении германия и цинка из пылей медеплавильного производства // Цветная металлургия. Известия ВУЗов, 2006. №3. С.40–44.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,
184209, Мурманская область, г. Апатиты, мкр. Академгородок 26а;
e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: магниетермическое восстановление, вольфрам, молибден, порошок, удельная поверхность.

В работах [1 и 2] было показано, что перспективным способом получения порошков тантала и ниобия с высокой удельной поверхностью (60-150 $м^2 \cdot г^{-1}$) является восстановление парами магния двойных оксидов тантала и молибдена, содержащих тугоплавкие оксиды. При этом полученный порошок Ta и Nb характеризуется нанопористой структурой, которая образуется после выщелачивания прослоек оксида магния, а его удельная поверхность определяется поверхностью пор. Количество прослоек, а, следовательно, и удельная поверхность порошка металла зависит от содержания тугоплавкого оксида.

Цель настоящей работы – получение вольфрамовых и молибденовых порошков путем восстановления парами магния двойных оксидов вольфрама и молибдена, содержащих тугоплавкие оксиды.

В качестве прекурсоров использовали двойные оксиды следующих составов: $MgWO_4$, $CaWO_4$, Ca_3WO_6, $MgMoO_4$ и $CaMoO_4$. Для оценки влияния тугоплавких оксидов на характеристики порошков, в качестве прекурсоров сравнения использовали триоксид вольфрама и триоксид молибдена, которые восстанавливали при аналогичных режимах. Процесс восстановления вели при температуре $T_в$=700-800 °С в течение $t_в$ = 3-5 ч в атмосфере, состоящей из паров магния и аргона при общем давлении $P_в$ = 5-15 кПа. Прекурсоры в свободно насыпанном состоянии загружали в стальные контейнеры и размещали в реакционном стакане над емкостью с магнием. Продукты восстановления обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты с последующей отмывкой водой. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000,

удельную поверхность порошков измеряли методом БЭТ на приборе FlowSorb 2300.

В интервале рабочих температур 700-800 °С исходные вещества и продукты их восстановления, кроме магния и триоксида молибдена, имеют упругость паров не более 10^{-18}-10^{-14} Па [3, 4]. Упругость паров MoO_3 при этих температурах существенно выше и достигает 10^2-10^3 Па [4]. Таким образом, можно было ожидать, что за счет сублимации триоксида молибдена часть продуктов реакции при его восстановлении может располагаться вне контейнера, в который он был загружен. В других случаях, ввиду низкой упругости паров исходных реагентов и образующихся продуктов, реакционная масса должна полностью оставаться в контейнере.

Однако после восстановления выбранных оксидных соединений в приведенных выше условиях, не только в случае MoO_3, но также и после восстановления WO_3, $MgMoO_4$ и $MgWO_4$ на внутренней боковой поверхности контейнеров выше уровня загрузки, на поверхности реакционной массы и на крышках контейнеров, расположенных на расстоянии 27-30 мм от поверхности прекурсоров было обнаружено значительное количество отложений вещества белого цвета. Согласно данным РФА оно представляет собой чистый оксид магния. Следует отметить, что перенос этого тугоплавкого оксида из реакционной зоны при восстановлении перечисленных выше соединений вольфрама и молибдена не обусловлен протеканием каких-либо химических транспортных реакций. В реагентах, используемых для получения обоих металлов, отсутствуют какие-либо вещества, способные образовывать летучие соединения с оксидом магния. Установлено, что при прочих равных условиях масса отложений MgO вне реакционной зоны увеличивается с повышением остаточного давления в реакторе и с увеличением ко-

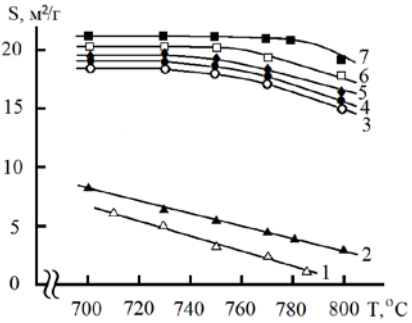


Рис. Зависимость удельной поверхности порошков W и Mo от температуры. Прекурсоры: *1* – MoO_3, *2* – WO_3, *3* – $MgWO_4$, *4* – $MgMoO_4$, *5* – $CaWO_4$, 6 – $CaMoO_4$, *7* – Ca_3WO_6. Давление 5 кПа.

личества тепла, выделяющегося на единицу массы стехиометрической шихты.

Влияние температуры при восстановлении различных оксидных соединений на удельную поверхность порошков вольфрама и молибдена представлено на рисунке. Видно, что при восстановлении двойных оксидов, удельная поверхность порошков вольфрама и молибдена в 3-6 раза превышает таковую для порошков, полученных в аналогичных условиях из WO_3 или MoO_3. Установлено, что все полученные порошки характеризуются мезопористой структурой. Их поверхность практически полностью определяется поверхностью пор.

Более высокая удельная поверхность порошков, по сравнению с полученными при восстановлении $CaWO_4$ и Ca_3WO_6, по-видимому, связана с массопереносом MgO. Удаление оксида магния из структуры восстановленных частиц оксидного соединения приводит к уменьшению пористости порошка и, соответственно, снижению его удельной поверхности. Результаты проведенных исследований подтвердили установленную ранее для тантала и ниобия [1, 2] возможность повышения удельной поверхности магниетермических порошков при использовании в качестве исходных материалов двойных оксидов, содержащих в своем составе тугоплавкие оксиды.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинников В.Т.* Магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала // Доклады Академии наук. 2014. Т. 457, №5. С. 555–558.

2. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинников В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // Доклады Академии наук. 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185.

3. Таблицы физических величин. Под ред. И.К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с

4. *Казенас, Е.К.* Термодинамика испарения двойных оксидов. М., Наука, 2004. 551 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТЕХНОЛОГИИ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ В ВАКУУМАТОРЕ

Комолова О.А., Горкуша Д.В., Григорович К.В.

НИТУ «МИСИС», ИМЕТ РАН,
Москва, Ленинский проспект, д.49, e-mail: o.a.komolova@gmail.com

Ключевые слова: внепечная обработка, автолист, вакууматор.

При производстве корпусов легковых автомобилей применяют стали для глубокой вытяжки, которые характеризуется низкими содержаниями углерода – менее 20 ppm, азота – менее 20 ppm, серы – менее 10 ppm. В России основными производителями сталей для глубокой вытяжки являются ПАО «Северсталь», ОАО «ММК» и ОАО »НЛМК». Для получения низких содержаний углерода, кислорода, азота, водорода в стали и обеспечении высокой чистоты по неметаллическим включениям на металлургических комбинатах применяют установки вакуумной обработки стали: ковшевой вакууматор (ПАО «Северсталь»), циркуляционный вакууматор (ОАО «ММК»). Анализ обработки металла на циркуляционном вакууматоре 88 реальных плавок при производстве сталей марки IF для автолиста на ОАО »ММК» показал, что содержание углерода в конечном металле колеблется в диапазоне от 17 до 63 ppm. Только в четырех плавках содержание углерода не превышало 20 ppm, содержание углерода в металле в диапазоне от 21 до 30 ppm наблюдалось на 38% плавок, в диапазоне от 31 до 40 ppm наблюдалось также на 38% плавок, более 40 ppm углерода было получено на 18% плавок. Подобный разброс содержания углерода в металле, указывает на нестабильность технологии, которая не позволяет гарантированно получать металл с содержанием углерода менее 20 ppm.

Оптимизация промышленных металлургических технологий в 150 тонных и более агрегатах является сложным процессом, требующим значительных материальных, людских и временных затрат. Математическое компьютерное моделирование технологий позволяет существенно минимизировать затраты на оптимизацию технологий в том случае, если разработанные модели адекватно описывают работу реальных металлургических агрегатов.

Для моделирования процессов вакуумной обработки стали для автолиста на ковшевом и циркуляционном вакууматоре были разработаны соответствующие математические модели.

Математическая модель обработки металла на ковшевом “VD” вакууматоре состоит из следующих подмоделей описывающих процессы: взаимодействия компонентов в металле под вакуумом, взаимодействия компонентов на границе шлака и металла под вакуумом, перемешивание металла и шлака в ковше, мгновенные материальные балансы зон взаимодействия и интегральные материальные балансы, мгновенные тепловые балансы зон взаимодействия и интегральные тепловые балансы, дегазация расплава под вакуумом, расчет слоя вакуумирования.

Для расчета скоростей окисления компонентов в реакционной зоне было принято:

- возможность протекания реакции и ее направление определяет градиент химического потенциала
- реакции идут параллельно

Скорость окисления компонента расплава рассчитывали по формуле:

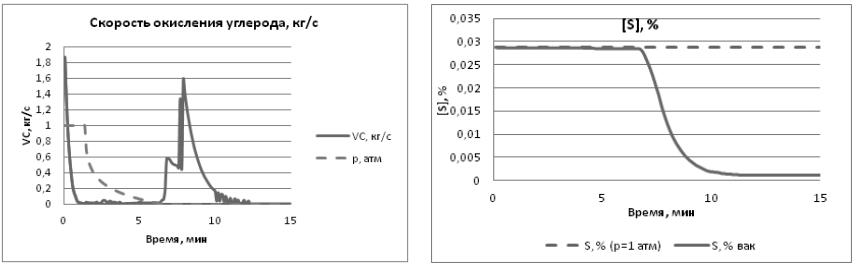
$$V_K(t) = -S \cdot L_K \cdot \frac{1}{\delta} RT \ln \frac{K_\phi}{K_p}$$

где $V(t)$ – скорость образования продукта реакции, кмоль/с; S – площадь поверхности взаимодействия, м^2; L – коэффициент Л. Онзагера, кмоль^2 /(кДж·м·с); δ – толщина пограничного слоя, м; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль К); T – температура, К; K_ϕ – фактическое соотношение взаимодействующих компонентов (по закону действующих масс); K_p – константа равновесия химической реакции.

Зная скорости окисления компонентов, можно описать процесс рафинирования металла в вакууматоре и рассчитать химический состав и температуру металла.

Было разработано программное обеспечение VD, описывающее процесс вакуумирования в 150 т. ковшевом вакууматоре. На рисунке 1а показан расчет изменения скорости обезуглероживания металла при понижении давлении в ковшевом 150 т вакууматоре. С начала постановки ковша в вакууматор начинается взаимодействие углерода с растворенным в металле кислородом и оксидами шла-

ковой фазы, данный процесс постепенно заканчивается в течении первых двух минуты обработки. С понижением давления в вакууматоре резко возрастает скорость обезуглероживания, что также приводит к интенсификации процесса десульфурации металла (рисунок 1*б*).



а *б*

Рис. 1. Расчет изменения скорости окисления углерода (*а*) и изменения концентрации серы (*б*) в расплаве при снижении давления в ковшевом 150 т вакууматоре

Адекватность работы математических моделей и программного обеспечения VD была проверена сравнением с данными паспортов внепечной обработки трубных марок сталей на ОАО «ОМК – сталь».

На базе математической модели, разработанной для ковшевого вакууматора, создана математическая модель и программное обеспечение для моделирования процесса обработки металла на RH-вакууматоре для условий ОАО «ММК». Циркуляционный вакууматор на ОАО «ММК» оснащен системой подачи материалов во время обработки, а также кислородной продувочной фурмой для подогрева и глубокого рафинирования металла в вакуум-камере. Математическая модель обработки металла на RH- вакууматоре состоит из двух подмоделей: подмодель «вакуум-камера» и подмодель «сталь-ковш».

Адекватность работы математических моделей и программного обеспечения RH была проверена сравнением с данными паспортов внепечной обработки трубных марок сталей марки IF на ОАО ММК. Было показано, что разработанные математические модели и программное обеспечение позволяет моделировать обработку стали в промышленных агрегатах вакуумирования и проводить разработку технологий внепечной обработки новых марок сталей и оптимизацию действующих технологий.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГРЕМЯХО-ВЫРМЕС

Копкова Е.К., Щелокова Е.А., Громов П.Б.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Мурманская обл., г.Апатиты, ул. Ферсмана, д. 26 а, Россия, e-mail: gromov@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: ильменитовый концентрат, хлороводородная кислота, механоактивация, экстракция.

В сложившейся геополитической обстановке в России на настоящий момент отсутствуют собственные предприятия по производству диоксида титана. В то же время минимальная потребность российской промышленности в диоксиде титана оценивается в 80-90 тыс. т/год и спрос на диоксид титана ежегодно повышается. Одним из наиболее перспективных месторождений высококачественных титаномагнетит-ильменитовых руд является месторождения Гремяха-Вырмес (Мурманская обл). Отдельные участки месторождения представлены богатыми рудами с ресурсными запасами 30-50 млн. т при содержаниях от 9 до 15% TiO_2 (20-35% ильменита) и могут составлять основу минерально-сырьевой базы титановой промышленности России. Авторами изучен минеральный, фракционный, фазовый и химический состав проб ильменитового концентрата месторождения Гремяхо-Вырмес, полученных путем обогащения мокрой электромагнитной сепарацией исходной ильменитовой руды. Содержание основных компонентов в пробах находилось на уровне, мас.%: 34.8-40.9 FeO, 0.2-8.6 Fe_2O_3, 44.3 – 48.77 TiO_2, 2.8-3.6 MgO, 1.2-1.9 SiO_2, 0.1-0.2 CaO, 0.05-0.07 V_2O_5.

Согласно литературным данным, ильменит $FeTiO_3$ относится к трудно вскрываемым минералам и для его разложения обычно используют либо пирометаллургические методы (восстановительная плавка с получением металлического железа и титанового шлака), либо высокотемпературные гидрометаллургические методы (авто-

клавное выщелачивание при повышенных температурах до 200 ºС и давлении до 25-40 атм). Целью исследований являлся поиск энергосберегающих эффективных направлений гидрометаллургической переработки ильменита. В качестве растворяющего реагента была использована хлороводородная кислота, которая производится в химической промышленности, легко регенерируется из солянокислых растворов простой перегонкой и в виде азеотропной смеси может повторно использоваться для разложения концентрата. Известно, что мощным средством ускорения гетерогенных химических реакций является механическая активация твердой фазы. Интенсивное механическое воздействие на твердые частицы сопровождается разупорядоченностью их структуры, приводящей к значительному повышению растворимости, что не может быть объяснено только увеличением дисперсности материала. Поэтому механические методы активации очень перспективны для ускорения гетерогенных химических реакций, особенно в гидрометаллургии.

Для интенсификации процесса разложения ильменитового концентрата в направлении снижения температуры процесса был применен метод механоактивации (МА) концентрата в шаровом центробежном активаторе 2 SL (скорость вращения барабанов 150-1500 об/мин; центробежное ускорение – 150 g, соотношение пробы и мелющих тел 1:10). Активирование ильменитового концентрата проводилось в течение 2-20 мин, при этом удельная поверхность частиц возрастала почти в 3 раза от 0.976 до 2.9 $м^2$/г. Результаты разложения активированных проб показали, что МА приводит к снижению температуры процесса до 95°С с ростом извлечения железа с 22 до 98%. Содержание железа в фильтратах после активации проб возрастало с 16.3 до 77.5 г/л, при этом извлечение титана в фильтрат сокращалось с 19% до 3%, а его концентрация уменьшается с 12.5 до 3.1 г/л (рис.1). В начале процесса происходило совместное извлечение железа и титана в жидкую фазу. Через 1.5-2 ч вследствие гидролиза и осаждения титана в виде гидроксида по реакциям $TiOCl_2+2H_2O \leftrightarrow TiO(OH)_2+2HCl$; $TiO(OH)_2 \leftrightarrow TiO_2+H_2O$ содержание его в растворе уменьшалось.

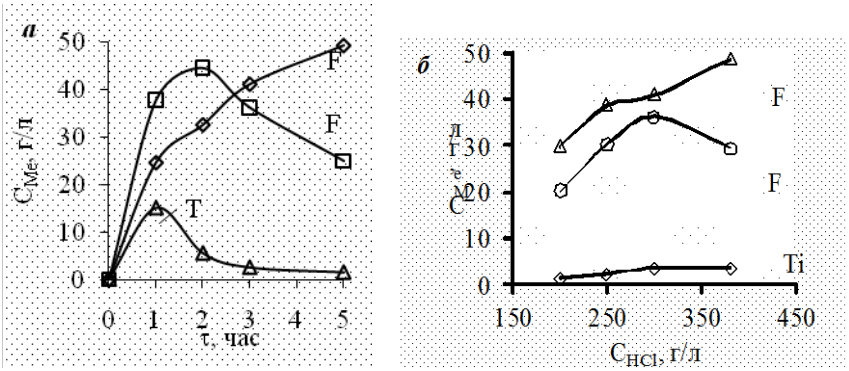


Рис. 1. Состав фильтратов от солянокислотного разложения активированной в течении 10 минут пробы ильменита а – C_{CHl}=300 г/л; Т:Ж=1:5; t=95 ±2ºС; б – Т:Ж=1:5; t=95 ± 2 º С; τ=3 ч

Для получения монораствора хлорида Fe^{3+}, удобного для последующей экстракционной переработки, разложение ильменита проводили в присутствие окислителя (H_2O_2 120% от стехиометрии) В результате при разложении активированной 8-10 мин пробы ильменита раствором HCl 280-300 г/л в течение 3-4-х часов при t = 95±2°С и Т:Ж = 1:5-6 в остатке был получен титанокремниевый продукт, представляющий собой анатаз в смеси с рентгеноаморфным кремнеземом с содержанием, мас.%: 92.5 TiO_2, 2.63 SiO_2, 0.33 Fe_2O_3, 0.23 FeO, 0.32 CaO, 0.02 V_2O_5. Фильтрат представлял собой солянокислый раствор хлорида железа (+3), содержащий, г/л: 107.66 Fe_2O_3, 0.75 FeO, 2.5 TiO_2, 6.6 MgO, 0.11 V_2O_5, 0.09 CaO.

Экстракционной переработкой железосодержащих фильтратов с использованием в качестве экстрагента н-октанола и его изомеров получен оксид железа с содержанием Fe>98 мас.%, пригодный для изготовления железооксидного пигмента, а также для дальнейшей переработки на высокочистый оксид железа для ферритной промышленности. Остаток от выщелачивания, представляющий собой титанокремниевый концентрат в виде анатаза в смеси с рентгеноаморфным кремнеземом, и содержащий, мас.%: 92.5 TiO_2, 2.63 SiO_2, является качественным сырьем для титановой промышленности.

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА СЕРНОКИСЛОТНЫМ СПОСОБОМ

Копьёв Д.Ю., Садыхов Г.Б., Гончаренко Т.В., Олюнина Т.В., Леонтьев Л.И.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: kopievd@yandex.ru

Ключевые слова: рутил, аносовит, сернокислотное разложение.

В связи с возвращением Крымского полуострова в 2014 г. в России появилось крупное производство пигментного диоксида титана по сернокислотному способу – завод “Крымский титан”. Потребности данного предприятия в сырье полностью удовлетворялись за счет поставок ильменитовых концентратов с Украины. Однако после возвращения Крыма в Россию поставки украинского ильменита происходят с перебоями[1]. Для устранения зависимости титановой отрасли России от импорта сырья необходимо создать собственную сырьевую базу.

Наиболее крупные запасы титана заключены в лейкоксеновых песчаниках Ярегского месторождения (66,8 млн.т категорий $A+B+C_1$)[2]. Лейкоксен данного месторождения представляет собой структуру тонкого взаимного прорастания оксидов титана и кремнезема[3]. В руде содержание TiO_2 составляет 10-12%. Флотационным способом из песчаников получают концентраты содержащие,%: 50 TiO_2, 40 SiO_2, до 3,5 Fe_2O_3 и до 3,5 Al_2O_3. При этом диоксид титана находится преимущественно в форме рутила. Из-за низкой реакционной способности рутила по отношению к H_2SO_4, переработка данного сырья сернокислотным методом возможна лишь в очень жестких условиях без предварительной подготовки.

Ранее для дополнительного обогащения лейкоксеновых концентратов в ИМЕТ РАН был разработан способ магнетизирующего обжига с последующей электромагнитной сепарацией[4]. В процессе магнетизирующего обжига титансодержащие фазы приобретают ферромагнитные свойства из-за восстановления оксидов железа, распределенных в рутиле, до металлического состояния. Магнитный продукт электромагнитной сепарации содержит около 65% TiO_2.

Известно, что аносовит (Ti_3O_5) разлагается в серной кислоте гораздо легче, чем рутил. Следовательно, восстановление диоксида титана до аносовита позволит перерабатывать данное сырье серно-

кислотным способом. Поэтому необходимо изменить параметры магнетизирующего обжига для проведения более глубокого восстановления.

Было исследовано влияние количества восстановителя (углерода), температуры обжига, и продолжительности обжига на процесс образования аносовита. Продукты обжига исследовали рентгенофазовым анализом. Косвенно количество образующегося аносовита оценивали по степени вскрытия восстановленного концентрата в H_2SO_4.

Исследование влияния количества восстановителя проводили при температуре обжига 1300-1450°С при продолжительности 60 минут. Влияние температуры обжига изучали при добавлении восстановителя 7,5% и продолжительности 60 минут. Влияние продолжительности обжига исследовали при температуре 1450 °С и добавке восстановителя 7,5 %.

Установлено, что повышение данных параметров восстановительного обжига приводит к увеличению степени вскрытия концентрата. При этом наиболее значительная интенсификация процесса образования аносовита происходит при повышении температуры обжига от 1350 до 1400°С, количества восстановителя от 0,6 до 5% и продолжительности обжига от 0 до 30 минут. При сернокислотном разложении концентрированной серной кислотой образца обожженного при 1450°С, 7,5% С, 60 мин. степень вскрытия составила более 94%. В нерастворенном остатке остались кварц и кристобалит.

Проведенные исследования показывают, возможность получения аносовитового продукта из лейкоксенового концентрата и его дальнейшей переработки сернокислотным способом для получения пигментного TiO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-01129.

ЛИТЕРАТУРА

1. В условиях дефицита сырья «Крымский титан» не остановил производство. [Электронный ресурс] // ЛКМ Портал (ноябрь 2015 г.) URL : http://www.lkmportal.com/news/2015-11-05/11155

2. Сырьевой комплекс России: титан. [Электронный ресурс] // Информационно – аналитический центр минерал (март 2013 г.) URL : http://www.mineral.ru/Facts/russia/161/545/3_16_ti.pdf

3. *Швецова И.В.* Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения. – М.: Наука, 1975.

4. *Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В., Леонтьев Л.И.* Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата // Металлы. 2011. № 4. С. 62-66.

НОВЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ С РАВНОВЕСНОЙ И СВЕРХРАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ АЗОТА: СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ, КОМПЛЕКСЫ СВОЙСТВ, ВОПРОСЫ СВАРИВАЕМОСТИ

Костина М.В.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
г. Москва, Россия, Ленинский проспект д.49, mvk@imet.ac.ru

Ключевые слова: Аустенитная сталь, структура, предел текучести, сварное соединение.

Варьируя в азотосодержащих Cr-N, Cr-Ni-N, Cr-Ni-Mn-N сталях концентрации азота, можно получать структурно-фазовые состояния, обеспечивающие высокую прочность, немагнитность, коррозионную и износостойкость. Такие стали способны работать в высоконагруженных изделиях в машиностроении, в т.ч. транспортном, медицинской технике, нефте- и газодобыче, обрабатывающей, пищевой промышленности.

Высокоазотистые стали (ВАС) с т.н. сверхравновесной концентрацией азота, за счет выплавки и кристаллизации под давлением азота. В сталях (сплавах) Fe-21%Cr изменение концентраций азота от 0,14 до 1,34% позволяет последовательно получать структуры: ферритную; феррито-мартенситную; мартенситную; мартенситно аустенитную и аустенитную. В процессе охлаждения от температуры 1200ºС в исследованных сплавах с %N<1 происходит $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение. Степень тетрагональности (с/а) кристаллической решетки α-фазы можно оценить как $c/a = 1 + 0{,}036\,[N]$. Было показано, что при величине отношения (параметра $П^N_{Cr}$, $18 \cdot \%N/(28-\%Cr)) \leq 0{,}7$ аустенит в Fe-Cr-N сталях отсутствует. Если значение величины $П^N_{Cr}$ находится в пределах от 0,7 до 1,7, то количество аустенита в стали можно оценить как: $\%\gamma \approx 90{,}9 \cdot П^N_{Cr} - 63{,}63$. При ; $П^N_{Cr} \geq 1{,}7$ структура полностью аустенитная. Значительное упрочнение азотистого Fe-Cr аустенита, наблюдающееся с увеличением содержания азота в таких сплавах, связано с изменением параметра кристаллической решетки аустенита. Для аустенитных сплавов Х(14-21)А получена зависимость: $a\ (Å) = 3{,}598 + 0{,}019 \cdot [N]$. Для аустенитных сталей с 18-24%Cr, содержащих азот в «сверхравновесной» концентрации (1,1-1,3 мас.%) предел

текучести можно предварительно оценить, исходя из концентрации азота и размера зерна, по эмпирической формуле:

$$\sigma_{0,2} = 145 \cdot \sqrt{1 + 18 \cdot \%N} + \frac{24 \cdot \%N}{\sqrt{d}} \qquad (1)$$

Для содержаний азота 1,2 и 1,3% масс.% и размера зерна 22 мкм согласно (1) были получены значения предела текучести 862 и 926 МПа, соответственно. Они хорошо соотносятся с полученными экспериментально величинами предела текучести исследованных Cr-N сталей (сплавов) после закалки от 1200°С и отпуска: $\sigma_{0,2}$=800-900 МПа; σ_B=1150-1250 МПа; δ= 30-50 %;ψ= 25-50 %; μ<1,01 Г/Э. Такие стали отличаются высокой коррозионной- и износостойкостью (превосходя аустенитную высокоуглеродистую сталь Гадфильда 110Г13Л и не уступая износостойкой мартенситной высокоуглеродистой шарикоподшипниковой стали типа ШХ15).

Недостаток таких сталей: при их сварке в металле сварного шва (СШ) могут быть пузыри N_2; в зоне термического влияния СШ на границах зерен образуются нитриды Cr_2N; неравнопрочность основного металла и металла сварного шва [1]. В стали 0,03С-23Cr-4Ni-2 Mo с 1%N (полученной методом ЭШПД), сваренной с использованием не содержащих азота присадок Fe-30Cr-20Ni-5Mo и Fe-28Cr-12Ni-5Mo, выдержка даже 2 с при 900 – 1100°С вызывает выделение частиц Cr_2N по границам зерен и снижает стойкость к локальной коррозии. Сварные соединения (СС) этой стали, полученные лазерной или плазменно-дуговой сваркой при режиме наименьшего подвода тепла продемонстрировали критическую температуру питтингообразования (КТП) 75°С в 6% -ном растворе $FeCl_3$ и отсутствие щелевой коррозии при 35°С в искусственной морской воде [1]. Предложен патент на метод сварки ВАС (содержащих азот в равновесной концентрации с N_2 при 1 атм при выплавке, или в сверхравновесной концентрации) и сварочный материал для них [2]. Этот метод сварки предохраняет состав свариваемого металла от пересыщения азотом в расплавленном состоянии.

Азотистые стали с т.н. равновесной концентрацией азота. При легировании сталей (сплавов) с 18-24% Cr элементами аустенитообразователями, способствующими (Mn) и препятствующими (Ni) растворению азота, можно обеспечивать высокопрочную аустенитную структуру сталей при концентрациях азота 0,4-0,5% N, достигаемых обычными методами выплавки с использованием

азотированных шихтовых материалов. Это – свариваемые стали, их СС могут быть стойкими к локальной коррозии.

После обработки на твердый раствор – закалки от 1000-1100°С – предел текучести Cr-Ni-Mn-(Mo)-N сталей (при~0,5% N) составляет 480-520 МПа. Такие значения, например, у сталей 0,05С-22Cr-15Mn-8Ni-2Mo-V-**0,5N** (1) и 0,04С-20Cr-11Mn-6Ni-2Mo-V,Nb-**0,47N** (2). В зависимости от температурно-силового режима прокатки, ковки и формируемой им структуры предел текучести этих сталей может быть повышен до 600, 800, 1000 МПа. Значения после обработки на твердый раствор ~500 МПа) хорошо согласуются с вычисленными по формуле $\sigma_{0,2} = 150 + 500\sqrt{\%N}$ *(2),* М. Шпейдель, [3]. Позднее им же было предложено учитывать в рамках формулы закона Холла-Петча и размер зерна и концентрацию азота: $\sigma_{0.2} = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2}$ *(где* σ_0 *и* $k_y = f([N], T)$*;* $\sigma_0 = 3.06 \cdot \sigma_{КПНС}$ *;* $\cdot \sigma_{КПНС}$ = критическое касательное напряжение сдвига = *CRSS* – critical resolved shear stress).

СС стали (1), толщиной 14 мм, полученные с применением сварочной присадки также из той же стали (1) и СС стали (2), полученные с использованием сварочных проволок Св-09Х16Н25М6АФ, Св-10Х20Н18М3АФС и Св-10Х19Н23Г2М5ФАТ, толщиной 10, 20,40 мм, качественные, без газовых пор и трещин [4, 5], коррозионностойкие. У изученных СС стали (1) предел текучести на 10-15% ниже, чем у основного металла; у СС стали (2) – равный пределу текучести основного металла, либо более высокий.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Ogawa, K. Hiraoka, Y. Katada и др. Chromium Nitride Precipitation Behavior in Weld Heat-affected Zone of High Nitrogen Stainless Steel // ISIJ International, Vol. 42 (2002), No. 12, pp. 1391–1398

2. Пат. US 20010030221 A1. (2001). M.Ogawa, K.Hiraoka, Y.Katada и др. Method of welding high nitrogen containing stainless steel and welding material therefor.

3. M. O. Speidel. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels. Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2006, 37, No. 10, p.875-880

4. О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, и др.Исследование свариваемости высокоазотистых коррозионностойких аустенитных сталей типа Х22АГ16Н8М // М., Металлы, 2007,№4, стр. 51-67

5. Костина М. В., Мурадян С. О., Калинин Г. Ю., Фомина О. В. и др. Структура и свойства толстолистовых сварных соединений новой аустенитной азотсодержащей стали для работы в условиях высоких статических и знакопеременных нагрузок, коррозионной среды // С.-Пб., Вопросы материаловедения, 2015,№1, с. 95-107

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НОВОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 04Х20Н6Г11М2АФБ

Костина В.С. [1], **Мурадян С.О.** [1], **Костина М.В.** [1], **Фомина О.В.** [2]

1 – ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
г. Москва, Россия, Ленинский проспект д.49, 2 – ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»,
e-mail: vskostina@yandex.ru

Ключевые слова: Аустенитная сталь, сварка, сварной шов, зона термического влияния.

Сварка сложнолегированных коррозионностойких аустенитных Cr-Ni-Mn-N сталей, содержащих в своем составе значительное количество марганца и азота, может быть сопряжена с определенными возникновением газовых пор в сварном шве и на линии сплавления (ЛС), горячими трещинами в околошовной зоне, дестабилизацией аустенита в зоне термического влияния (ЗТВ) сварного шва. С учетом этих проблем особое значение имеет выбор материала сварочной присадки, способа сварки и режимов сварки.

Изучали сварные соединения (СС) горячекатаного листового проката стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, толщиной 10 и 20 мм, сваренного проволоками Св-09Х16Н25М6АФС и Св-10Х20Н18М3АФС [1]. Их химический состав приведен в таблице 1, параметры режимов сварки – в таблице 2. Из листового проката толщиной 10 и 20 мм в результате сварки по указанным режимам были получены бездефектные (по данным рентгеноструктурного контроля) СС.

В СС проката 10 мм (СС-2/10) отсутствует ярко выраженная ЗТВ сварного шва. К ЛС примыкает зона относительно мелких зерен (10-40 мкм), имеющая ширину 100-200 мкм. У СС проката 20 мм (СС-1/20 и СС-2/20) наблюдается ЗТВ сварного шва, в которой прошла первичная рекристаллизация с образованием мелких равноосных зерен, причем непосредственно около ЛС под воздействием термического цикла сварки прошла собирательная рекристаллизация. В этой части ЗТВ сформировались более крупные равноосные зерна аустенита.

Микрорентгеноспектральным анализом определяли содержание основных легирующих элементов (ЛЭ) в различных участках СС-1/20 и СС-2/20 (см. табл. 3). Химический состав ОМ на расстоянии 8 – 10 мкм от ЛС соответствует марочному составу стали 04Х20Н6Г11М2АФБ. В некоторых участках металла оплавленных зерен на ЛС отмечены небольшие изменения в концентрации Cr, Mn, Ni. На расстоянии 10-30 мкм от ЛС начинается постепенное приближение химического состава металла к составу сварочной проволоки (снижается содержание Mn, растет содержание Ni и Mo, в СС-1/20 также снижается содержание Cr). На расстоянии ~130 и ~240 мкм от ЛС зафиксировано соответствие состава металла СС химическому составу сварочной проволоки.

Таблица 1. Химический состав основного металла и металла сварочных проволок % масс (Fe – и примеси – остальное)

Марка	Химический состав,										
	C	N	Si	Cr	Ni	Mn	Mo	V	Nb	S	P
04Х20Н6Г11М2АФБ	0,05	0,47	0,15	19	7,2	10,6	1,3	0,13	0,15	0,004	0,014
Св-09Х16Н25М6АФС(СС-1)	0,12	0,15	0,9	16	23,5	3,3	5,8	0,80	-	0,007	≤0,015
Св-10Х20Н18М3АФС(СС-2)	0,12	0,15	0,9	20	16,2	3,1	2,8	0,80	-	0,007	≤0,015

Таблица 2. Параметры режимов сварки, вид СС

Вид проката/ Марка сварочной проволоки	Маркировка СС	Способ сварки
Прокат 20 мм / Св-09Х16Н25М6АФС*	СС-1/ 20	«Режим 1» Сварка проволоками диаметром 1,2 мм выполнялась в защитной газовой смеси М21. Сила сварочного тока $I_{св}$ = 180-280 А. Напряжение дуги $U_д$=24-28 В
Прокат 20 мм / Св-10Х20Н18М3АФС*	СС-2/ 20	
Прокат 10 мм/ Св-10Х20Н18М3АФС*	СС-2/ 10	«Режим 2» Сварка: ручная дуговая, электродами марки ЭА-868/20. Сила сварочного тока $I_{св}$ = 140-160 А. Напряжение дуги $U_д$= 24 ÷ 28В.

* Разделка кромок под сварку – *х* образная.

Таблица 3. Обобщенные данные по содержанию основных ЛЭ [1]

Сварное соединение	Содержание ЛЭ в СС		Начало (1) – конец (2) зоны переходного химического состава*
	Участок: ОМ (> 8 – 10 мкм от ЛС)	Участки ОМ около ЛС	
04Х20Н6Г11М2АФБ/ Св-09Х16Н25М6АФС	% ЛЭ соответствует марочному составу	% Cr, Mn понижен примерно на 0,5	~10 мкм (1); ~ 130 мкм (2)
04Х20Н6Г11М2АФБ/ Св-10Х20Н18М3АФС		% Mn понижен, % Ni повышен	~ 40 мкм (1); ~240 мкм (2)

* От ОМ к металлу сварочной проволоки

В СС-1 с применением Св-09Х16Н25М6АФС были обнаружены зоны заметной пористости по границам зерен аустенита стали (размер пор 20 -100 нм, длина зон до 7-10 мкм). Иногда появлению пор сопутствует появление частиц избыточного нитрида или карбонитрида типа Cr_2N. В СС-2 с применением Св-10Х20Н18М3АФС пористость отсутствовала.

Предел текучести разрывных образцов СС-2/10 выше предела текучести ОМ проката 10 мм и металла сварочной проволоки (табл.4). Более высокая прочность металла СС возможно достигается за счет значительного измельчения структуры в зоне ЛС (размер литых зерен на ЛС 4 мкм, тогда как в ОМ – от 50 до 100 мкм). Наиболее высокая твердость в СС отмечена на ЛС (HV_{50}=330-360), затем она убывает в ряду: ЗТВ (305-315)→ОМ (270-290)→СШ (250-270). Характеристики пластичности разрывных образцов СС, 10 мм, ниже характеристик пластичности, определенных отдельно на ОМ, 10 мм, и металле сварочной проволоки. Это связано с наличием включений, прежде всего – крупных частиц в металле СШ.

Таблица 4. Механические свойства разрывных образцов СС-2/10, сварочной проволоки и ОМ различных партий при 20°С [1]

Вид металла	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B, МПа	δ, %	ψ, %	KCV, Дж/см^2
СС-2/10, образцы 1 и 3	570; 570	790; 790	24; 23	33; 30	-
СС-2/10, образец 2 (больше доля ОМ в СС).	650	820	14	23	-
Св-10Х20Н18М3АФС	530	770	33	55	107,5
Прокат 10 мм	465	854	57	71	195

По работе были сделаны следующие выводы.

1. Чем выше ток сварки, тем больше размер ЗТВ при сопоставимой толщине проката. 2. Для сварки предпочтительно использовать сварочную проволоку с более низким содержанием никеля – Св-10Х20Н18М3АФС. С её применением можно получать высокопрочные безпористые СС с пределом текучести 530 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Костина М.В., Мурадян С.О., Калинин Г.Ю, Фомина О.В., Блинова Е.Н., Костина В.С.* Структура и свойства толстолистовых сварных соединений новой аустенитной азотистой стали для работы в условиях высоких статических и знакопеременных нагрузок, коррозионной среды // С-Пб, Вопросы материаловедения, 2015, №1(81), 95-107.

МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Кременецкая И.П. Иванова Т.К.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. Тананаева КНЦ РАН,
184209 Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок 26а
e-mail: ivanovatk@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: серпентин, гранулы, тяжелые металлы, подотвальные воды.

Одним из примеров антропогенного воздействия на окружающую среду служит сброс в водоемы тяжелых металлов (ТМ), что обуславливает необходимость разрабатывать и внедрять новые эффективные и легкодоступные технологии их извлечения из техногенных вод.

В настоящей работе исследована возможность использования для извлечения ТМ термоактивированного гранулированного серпентинито-магнезита, основным компонентом которого является хризотил (Халиловское месторождение магнезита, Оренбургская обл.). Серпентин имеет следующий химический состав мас. %: 30,39 SiO_2; 41,6 MgO; 0,38 Al_2O_3; 4,8 $Fe_{общ}$; 2,21 CaO. В качестве раствора, загрязненного токсичными металлами, взята проба подотвальных вод Гайского ГОКа. Пробу можно охарактеризовать как кислый раствор (pH = 2,3) с высоким содержанием тяжелых металлов (Fe – 2506 мг/л, Cu – 700 мг/л, Zn – 592 мг/л, Ni – 4,2 мг/л).

Проанализирована возможность раздельного осаждения компонентов, прежде всего железа и алюминия, гранулированным реагентом. Гранулирование проводилось с помощью смесителя-гранулятора ТЛ 020.

Выполнено две серии экспериментов. В первой серии в раствор помещали навеску сухих предварительно гидратированных гранул (50 г / 125 мл), через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора, осадок отделяли. Продолжительность контакта реагента и раствора составляла от 1 часа до 14 суток. Во второй серии в раствор помещали навеску водонасыщенных гранул (75 г / 500 мл), через сутки отбирали пробу, методом декантации отделяли раствор от реагента и помещали в него свежую навеску гранул. При отборе проб каждый раз контролировали pH суспензии.

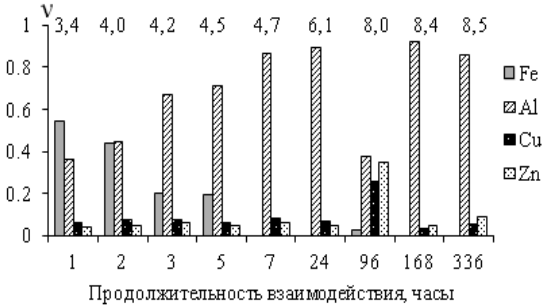


Рис. 1. Зависимость мольной доли металлов в осадке (ν) от продолжительности взаимодействия пробы подотвальных вод Гайского ГОКа с термоактивированным серпентинито-магнезитом, значения pH указаны на рисунке

Результаты, полученные в эксперименте с одной навеской реагента и фиксированием изменения состава раствора по мере увеличения продолжительности взаимодействия, представлены на рисунке 1.

Установлено, что до pH 4,5 железо и алюминий в осажденной фазе присутствуют в сопоставимых количествах. Уже при pH 4,2 содержание алюминия в осадках больше, чем железа; в осадках, полученных при pH>4,5, преобладает алюминий. Исключением является осадок, полученный при продолжительности взаимодействия 96 часов, в котором мольные доли алюминия, меди и цинка близки. Стоит отметить, что процесс осаждения наиболее интенсивно протекает в течение первого часа взаимодействия реагента с раствором, затем осадка образуется в два раза меньше, и затем количество осажденной фазы резко уменьшается. Таким образом, применение гранулированного магнезиально-силикатного реагента позволяет выделить из высоко загрязненного раствора осадки различного состава (содержащие преимущественно железо либо алюминий), используя такую особенность реагента, как медленное высвобождение его щелочного потенциала.

Другим вариантом технологического процесса является разделение смеси катионов металлов путем пропускания через несколько слоев реагента, в каждом из которых создаются условия, отличные по воздействию на соединения металлов. Опыт, результаты которого отражены на рисунке 2, моделирует пропускание раствора ТМ через колонку реагента, которая разделена на 6 слоев.

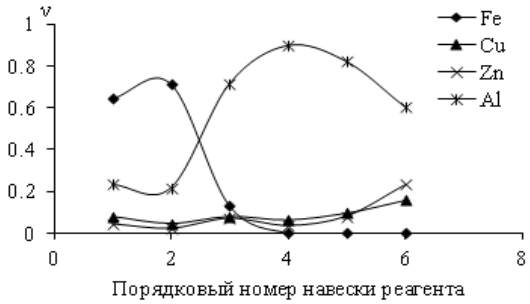


Рис. 2. Мольная доля металлов в осадках (ν), образующихся при последовательном взаимодействии пробы подотвальных вод Гайского ГОКа с навесками термоактивированного серпентинито-магнезита

В этом эксперименте получена более высокая степень разделения компонентов по сравнению с предыдущим опытом. Осадки №1 и 2 (после первого и второго слоя) содержат ~70 мол. % Fe и 20 мол. % Al. После третьего слоя железа в осадке уже 10 мол.%, а алюминия – более 70 мол.%. Осадки №4-6 состоят преимущественно из алюминия, при этом по мере прохождения через слой реагента количество алюминия в осадке снижается, а меди и цинка – растет.

Известно, что условия практически полного извлечения железа отличаются от параметров осаждения меди и цинка, что свидетельствует о возможности выделения железосодержащего осадка из исходного раствора. Предварительные эксперименты по осаждению компонентов пробы подотвальных вод магнезиально-силикатным реагентом на основе серпентинита показали возможность получения осадков двух типов – содержащих преимущественно железо либо алюминий. Степень очистки растворов составляет величину 95-99%.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ С ТИТАНОВОЙ СВЯЗКОЙ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ ПОРОШКОВ

Крохалев А.В., Харламов В.О., Тупицин М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И.

Волгоградский государственный технический университет, 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, e-mail: weld@vstu.ru

Ключевые слова: порошковый твердый сплавк, прессование взрывом.

В работе представлены результаты экспериментальных исследования возможности получения консолидированных порошковых твердых сплавов методом взрывного прессования без последующего спекания. В качестве основных карбидов сплавов использовались карбид вольфрама WC, хрома Cr_3C_2 и кремния SiC, в качестве металлической связки – титан, никель и медь. Давление сжатия порошковой смеси в ударных волнах при взрывном прессовании изменялось в интервале от 5 до 16 ГПа, температура разогрева от 250 до 950°С. Структура, химический и фазовый состав исследовались с помощью оптического (Carl Zeiss Axiovert 40MAT), растрового (FEI Versa 3D) и просвечивающих электронных микроскопов (FEI Titan 80-300, Tecnai G2 20F). Показано, что порошковые смеси с титановой связкой уплотняются существенно лучше, чем смеси с медью или никелем. Твердость материалов после взрывного прессования достигает 1200 HV. Обнаружен интервал температур, соответствующий $(0,35…0,4)T_{пл}$ (где $T_{пл}$ – абсолютная температура плавления основного карбида сплава), при переходе через который происходит изменение характера излома образцов с межкристаллитного на транскристаллитный, что связано с образованием прочных границ между карбидными частицами и металлической матрицей, которые представляют собой прослойки толщиной порядка 80…100 нм со своим собственным кристаллическим строением, отличным от строения компонентов сплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 14-29-00158.

ПЕРЕРАБОТКА ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПО ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Крысенко Г.Ф.,[1] Эпов Д.Г.,[1] Медков М.А.,[1] Николаев А.И.[2]

[1]*Институт химии ДВО РАН,690022, г. Владивосток, пр. Столетия Владивостока, 159., e-mail: Krisenko@ich.dvo.ru*

[2]*ИХТРЭМС КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 26а*

Ключевые слова: лопаритовый концентрат, гидродифторид аммония, фторирование, фтораммониевые соли, редкоземельные элементы.

Наиболее изученным и распространенным способом переработки титансодержащего минерального сырья традиционно является сернокислотный, что обусловлено простотой его аппаратурного оформления и использованием доступных и дешевых реагентов. При сернокислотном вскрытии лопаритового концентрата до 25-30 % ниобия и тантала осаждается с сульфатами РЗЭ, что требует дополнительной переработки отвального кека и делает этот способ сложным и многостадийным.

В данной работе представлены результаты исследования комплексной переработки лопаритового концентрата по фторидной технологии с извлечением всех ценных компонентов.

Для исследований была выбрана партия лопаритового концентрата Ловозерского месторождения, содержащая (масс. %): TiO_2 (38,1), Nb_2O_5 (7,05), Ta_2O_5 (0,57), Ln_2O_3 (34,25), CaO (6,45), Fe_2O_3 (2,21), SiO_2 (1,95), Al_2O_3 (0,6), Na_2O (6,5), ThO_2 (0,54). По данным рентгенофазового анализа исследуемое минеральное сырье было представлено преимущественно лопаритом $(Na,Ce,Ca)_2(Ti,Nb)_2O_6$. В качестве фторирующего реагента использовали гидродифторид аммония. Вскрытие минерального сырья гидродифторидом аммония во многих случаях обладает неоспоримыми преимуществами: фторирование протекает при температуре не выше 200°С, а некоторые реакции даже при комнатной температуре; побочные продукты фторирования (пары воды и аммиака) не содержат фтора, что обеспечивает экологическую безопасность производства и позволяет использовать их в конденсированном состоянии в процессах аммиачного гидролиза.

Термогравиметрическое исследование показало, что реакция фторирования лопаритового концентрата гидродифторидом аммо-

ния начинается в сухой шихте при 107°С с выделением тепла, выше 121°С на этот процесс накладывается эндотермический эффект плавления фторирующего реагента, и далее реакция протекает в расплаве, с максимальной скоростью при 165°С и образованием комплексных фтораммониевых солей титана, железа, кремния, лантанидов, ниобия, тантала и фторидов кальция и натрия.

Кинетические исследования процесса фторирования показали, что при температуре плавления фторирующего реагента взаимодействие протекает на границе диффузионной и кинетической областей, а в расплаве фторирующего реагента – в кинетической области и с более высокой скоростью. Величина энергии активации взаимодействия составляет 74,4 кДж/моль.

Исходя из результатов термогравиметрического и кинетического анализов, гидродифторидное вскрытие лопаритового концентрата проводили при температуре 170-180°С и массовом соотношении концентрата к фторирующему реагенту 1:1,7. Профторированный продукт представлял собой рассыпчатый порошок сероватого цвета и по данным рентгенофазового анализа состоял в основном из смеси фтораммониевых солей $(NH_4)_2TiF_6$, $(NH_4)_3NbOF_6$ и $(NH_4)_2SiF_6$.

Фтораммониевые соли титана, ниобия и кремния хорошо растворимы в воде, поэтому на следующей стадии переработки эти соли целесообразно перевести в раствор. Процесс выщелачивания профторированного концентрата проводили путем трехкратного растворения в воде при Т:Ж=1:5 и последующего отделения нерастворимого осадка от раствора фильтрованием. Выход нерастворимого осадка составляет 26,7 % от массы исходного профторированного продукта. Исследование показало, что нерастворимый осадок представляет собой смесь комплексных солей церия, лантана и неодима состава $NaLnF_4$ с примесью фторида кальция и ~1,2 % Th. Данные элементного анализа подтверждают, что при водном выщелачивании профторированного концентрата весь торий и РЗЭ собираются в нерастворимом осадке, а ниобий и тантал – в фильтрате.

При дальнейшей переработке фильтрата ниобий и тантал можно селективно отделить от титана и кремния, например, экстракцией. В экстракционной технологии ниобия и тантала фторидные системы нашли широкое применение в промышленности для получе-

ния соединений этих элементов. Экстракционное отделение ниобия и тантала от титана осуществляют, например, алифатическими спиртами с переводом ниобия и тантала в органическую фазу. Смесь гексафторотитаната и гексафторосиликата аммония легко разделяется под действием водяного пара при пирогидролизе возгона на стадии получения TiO_2.

При дальнейшем переработке нерастворимого осадка вначале его подвергали пирогидролизу, который при 700°С приводит к образованию смеси двуокиси церия и оксифторидов лантана, неодима и фторидов кальция, натрия, которые в этих условиях не подвергаются пирогидролизу. Выделяющийся в процессе пирогидролиза HF целесообразно улавливать раствором аммиака для получения NH_4F и последующего возврата фторирующего агента в оборот.

Исследование показало, что кислотное выщелачивание продукта пирогидролиза азотной кислотой при 50°С в течение 1 ч, позволяет более 90 % РЗЭ и весь торий перевести в раствор в форме нитратов. Дезактивацию полученного нитратного раствора осуществляли раствором Na_2CO_3 при pH=4,5-5,0. В результате в нерастворимый осадок выпадает продукт белого цвета, который содержит всю активность и весь кальций. Оставшийся в результате фильтрации нитратный раствор РЗЭ по данным радиометрического определения содержания тория не содержит активности и может служить исходным продуктом для извлечения из него редкоземельных элементов в форме карбонатов, оксидов и т.п.

Таким образом, предлагаемый способ вскрытия лопаритового концентрата гидродифторидом аммония позволяет за небольшое количество стадий осуществить комплексную переработку минерального сырья, при этом ниобий и тантал перевести в раствор вместе с фтораммониевыми солями титана и кремния, из которого их можно выделить экстракцией, а редкоземельные элементы выделить в виде комплексных фторидов в нерастворимом осадке. Пирогидролиз нерастворимого осадка при 700°С и последующая обработка полученного продукта азотной кислотой позволяет практически все РЗЭ и торий перевести в раствор, который после дезактивации раствором Na_2CO_3 содержит только нитраты РЗЭ и может служить исходным продуктом для извлечения из него редкоземельных элементов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КИНЕТИКУ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ СТАЛЕАЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИТА

Кузьмин В.И., Лысак В.И., Кузьмин Е.В., Иваненко Е.А.

Волгоградский государственный технический университет,
400005 г. Волгоград, пр. Ленина 28, e-mail: kuzminVI@vstu.ru

Ключевые слова: композит, диффузионный барьер, прочность соединения, интерметаллидная прослойка.

Актуальной задачей современного научно-технического прогресса является создание новых композиционных материалов с заданными свойствами, обеспечивающих высокую надежность и работоспособность при эксплуатации в условиях воздействия высоких температур, агрессивной среды, динамических нагрузок и др. Сталеалюминиевые композиционные материалы, полученные сваркой взрывом, широко применяются в цветной металлургии и электротехнике в качестве переходных контактных элементов благодаря стабильности эксплуатационных свойств, прежде всего высокой прочности соединения и низкого переходного электросопротивления. Однако последующие технологические переделы при изготовлении конструкции (например, сварка плавлением, горячая штамповка, гибка и др.) и воздействие при этом высоких температур способствуют понижению эксплуатационных свойств композита из-за активизации диффузионных процессов и образования на границе сварного соединения хрупких интерметаллидных прослоек, что неминуемо приводит к снижению прочности и существенному росту переходного электросопротивления [1,2].

Для повышения термомеханической прочности и стабилизации свойств переходника между свариваемыми элементами вводят различные прослойки, создающие диффузионный барьер, позволяющий затормозить протекание диффузионных процессов и тем самым повысить термостойкость композита [3].

Целью работы являлось исследование влияния термического воздействия на кинетику диффузионных процессов сталеалюминиевого композита.

Для исследования кинетики протекания диффузионных процессов между алюминием и сталью использовали сваренный взрывом

композит А5+Ст3(азот.) с диффузионным барьером из азотированного стального слоя и сваренный взрывом композит А5+Cr+Ст3 с диффузионным барьером из подслоя хрома.

Полученные результаты исследований показали, что при нагреве композита А5+Ст3(азот.) с диффузионным барьером из азотированного стального слоя первые интерметаллиды системы Fe_nAl_m образуются вокруг оплавленного металла при температуре T = 600 °С. При дальнейшем увеличении температуры нагрева и времени выдержки наблюдается рост интерметаллидов по всей границе сварного соединения. Так, сплошная интерметаллиднная прослойка толщиной h = 3…5 мкм в образцах А5+Ст3(азот.) формируется при T = 620 ºС и выдержке свыше 3 часов. В биметаллических образцах А5 + Ст3 (без диффузионного барьера) при идентичных условиях нагрева интерметаллидная прослойка намного больше и ее толщина достигает h = 60…70 мкм. Увеличение температуры нагрева до 640 ºС и времени выдержки до 10 ч приводит к ускорению диффузионных процессов и росту толщины прослойки: для композита А5+Ст3(азот.) толщина h = 40 мкм, а для биметалла А5 + Ст3 – более 150 мкм.

Металлографические исследования микроструктуры термообработанных образцов показали наличие четко выраженной интерметаллидной прослойки как в композиционных сталеалюминиевых образцах с азотированным слоем, так и без него, но в композите А5+Ст3(азот.) толщина интерметаллидного слоя существенно меньше за счет торможения протекания дффузионных процессов между алюминием и сталью и смещения температурного интервала начала их образования в область более высоких температур. Интерметаллидная прослойка Fe_2Al_5 имеет очень низкую пластичностью и высокую твердостью порядка 8500…9000 МПа, что и приводит к снижению прочности и термостойкости композита А5+Ст3(азот.)

Исследование влияния термообработки на кинетику диффузионных процессов композита А5+Cr+Ст3 показало, что при нагреве до 570 ºС интерметаллиды в зоне соединения не образуются. Однако, начиная с температуры $T \geq 580$ ºС в зоне соединения появляется фаза $CrAl_7$, рост которой при $\tau = 1$ ч приводит к образованию сплошной интерметаллидной прослойки толщиной h =

20…25 мкм. Дальнейшее увеличение температуры при T = 620 ºС приводит к росту интерметаллидной прослойки до 100 мкм и выше, появлению трещин и разрушению композита.

Исследования фазового состава диффузионной зоны композита А5+Cr+Ст3 показало, что при температуре свыше 600 ºС интерметаллидная прослойка разделяется на две части: со стороны алюминия она состоит в основном из интерметаллида $AlCr_4$, со стороны стали из твердого раствора на основе Cr и фазы FeCr.

Таким образом, создание между алюминием и сталью диффузионного барьера из азотированного стального слоя или подслоя хрома позволяет повысить термостойкость сталеалюминиевого композита за счет торможения протекания диффузионных процессов на границе сварного соединения и смещения температурного интервал начала образования интерметаллидов в область более высоких температур. При этом композит А5+Cr+Ст3 сохраняет термостабильность до T = 570 °С, композит А5+Ст3 (азот.) – до T = 600 °С, в то время как биметалл А5+Ст3 (без диффузионного барьера) – до T ≤ 450 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кузьмин В.И., Лысак В.И., Строков О.В., Литвинов В.В.* Исследование термостойкости композиционного сталеалюминиевого материала и пути её повышения // Перспективные материалы. – 2007. – № 5. – С. 78-81.

2. *Кузьмин Е.В., Снежко Ю.В., Хаустов С.В.* Энергосберегающие композиционные переходные электроконтактные элементы и узлы // Сб. докл. Сер. Энергосбережение и энергоэффективность. – Волгоград: Правительство Волгогр. обл., выставочный центр «Царицынская ярмарка». – Волгоград, 2014. – С. 161–165.

3. *Кузьмин В.И., Лысак В.И., Харламов В.О.* и др. Исследование кинетики роста диффузионной прослойки при термообработке сваренного взрывом сталеалюминиевого композиционного материала // Изв. ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. – 2014. – №20. – С. 47-54.

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ С ОДНОВРЕМЕННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Кузьмин Е.В., Лысак В.И., Кузьмин С.В., Пеев А.П., Дородников А.Н.

Волгоградский государственный технический университет,
400005 г. Волгоград, пр-кт Ленина 28, e-mail: weld@vstu.ru

Ключевые слова: композиционный материал, сварка взрывом, ультразвук, прочность соединения, зона соединения, оплавленный металл, структура.

Комбинированное воздействие нескольких видов энергии или совмещение различных способов ее подвода является одним из путей повышения технологичности изготовления конструкционных материалов и представляет значительный научный и практический интерес, напрямую связанный с разработкой и внедрением качественно новых технологий, что, в свою очередь, представляется актуальным, рассматривая современный уровень развития науки и техники.

Сварка взрывом в силу присущих ей особенностей является одним из эффективных, а в ряде случаев единственно возможным путем создания высококачественных биметаллических и многослойных композитов с различным сочетанием материалов и толщин. Однако, к негативным явлениям при сварке взрывом следует отнести образование в зоне соединения оплавленного металла и других неоднородностей, снижающих прочность и эксплуатационные свойства сваренного композита. Принимая во внимание результаты исследования авторов работ [1-2], которые показали, что воздействие ультразвука в ходе взрывного нагружения приводит к изменению структуры и свойств сварных соединений, проявляется в увеличении прочности соединения, микротвердости и существенном уменьшении параметров волн и количества оплавленного металла в околошовной зоне по сравнению со сваркой взрывом без применения ультразвука. В этой связи особый интерес представляет исследование процесса одновременного воздействия ультразвуковых колебаний при сварке взрывом.

Для проведения исследований применялись следующие основные материалы: сталь марки ВСт3сп, медь марки М1 и алюминий

марки А5. Выбор данных материалов обусловлен, прежде всего, их различающимися физико-механическими свойствами, доступностью и широкой применимостью в цветной металлургии, машиностроении и электротехнике.

Сварка взрывом осуществлялась в бронекамере ВолгГТУ на оптимальных для данной пары металлов режимах, обеспечивающих получение высокой прочности соединения слоев. Расчет параметров режима сварки взрывом осуществляли с использованием пакета прикладных программ EW Calc [1]. Сварку взрывом при одновременном воздействии ультразвука на неподвижную пластину производили по схеме с встречно-направленным распространением продольных ультразвуковых колебаний относительно направления процесса сварки [3]. Для сравнения полученных результатов исследования одновременно производили сварку взрывом контрольных образцов (таких же пар металлов) на идентичных режимах взрывного нагружения, но без воздействия ультразвука.

В качестве ультразвукового генератора использовали современную установку УЗГИ-2 с подключением к ней пьезокерамического преобразователя, предназначенного для преобразования электрических сигналов в механические колебания. При проведении экспериментов применяли волноводы со сменными металлическими концентраторами конической и ступенчатой формы, характеризующиеся простотой, надежностью в работе и достаточно широким диапазоном выбора амплитуды колебаний.

Первые результаты опытов показали, что одновременное воздействие ультразвуковых колебаний на свариваемые взрывом материалы оказывает существенное влияние на структуру и свойства сваренных взрывом соединений. Установлено, что при воздействии ультразвуковых колебаний, как в стальных, так и в медных образцах наблюдается существенное уменьшение параметров волн, увеличение прочности соединения и повышение микротвердости металла околошовной зоны по сравнению с контрольными образцами, сваренными без применения ультразвука. Так, при воздействии встречно-направленных ультразвуковых колебаний параметры волнового профиля границы соединения стальных образцов уменьшились в два раза и составили $2a \approx 0{,}06$ мм, $\lambda \approx 0{,}17$ мм, в то время как на контрольных образцах получили размах волны $2a \approx 0{,}14$ мм и длину волны $\lambda \approx 0{,}33$ мм.

Микроструктура сваренных взрывом медных образов с воздействием ультразвука характеризуется пластически деформированным металлом преимущественно в направлении вектора точки контакта, а участки оплавленного металла имеют меньший объем в сравнении с контрольными образцами и не содержат усадочных раковин и игольчатых дендритов.

Стоит отметить, что кинетическая энергия метаемой пластины в обоих случаях была одинаковая, однако ярко выраженное изменение кинетики формирования сварных соединений указывает на то, что её диссипация после соударения происходит по разным механизмам. Кроме этого, на вышеуказанные процессы, возможно, оказывает изменение размера кристаллитов в результате предварительного ультразвукового воздействия на металл.

Таким образом, полученные результаты в области обработки металлов взрывом с одновременным воздействием ультразвука являются принципиально новыми, а механизм взаимодействия ударных волн с ультразвуковыми колебаниями в соударяющихся пластинах недостаточно ясен, что требует проведения детального исследования данного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Формирование структуры и свойств свариваемых взрывом соединений под действием ультразвука / А.П. Пеев, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак, Е.В. Кузьмин, А.Н. Дородников // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т. 116, № 8. – С. 861-866.

2. *Кузьмин, Е.В.* Энергосберегающие композиционные переходные электроконтактные элементы и узлы / Е.В. Кузьмин, Ю.В. Снежко, С.В. Хаустов // Энергосбережение и энергоэффективность. Волгоград-2014 (15-17 апр. 2014 г.) : сб. докл. и выступл. межрегион. форума / Правительство Волгогр. обл., ГБУ ВО «Волгогр. центр энергоэффективности», Выставочный центр «Царицынская ярмарка». – Волгоград, 2014. – С. 161-165.

3. Пат. 2516179 РФ, МПК B23K20/08, B23K20/10. Способ комбинированной сварки взрывом / В.И. Лысак, С.В. Кузьмин, А.П. Пеев, Е.В. Кузьмин; ВолгГТУ. – 2014.

ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА И ДРУГИХ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ларионов В.Р., Лебедев М.П., Ларионов А.С.

ФГБУН Институт горного дела Сибирского отделения РАН,
677980 Республика Саха (Якутия), г. Якутск, пр. Ленина, 43,
e-mail: igds@ysn.ru

ФГБУН Якутский научный центр Сибирского отделения РАН,
677980 Республика Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Петровского, 2,
e-mail: prezidium@prez.ysn.ru

Ключевые слова: золото, выщелачивание, электролиз, извлечение.

В регионе Якутии в крупной сибирской платформе широко распространены запасы россыпного золота. Согласно технологической схеме и литературных источников, в районе региона реки Нижний Куранах, распределение мелкого золота можно отнести к трем группам:

Крупное: от +0,9-3,6%; до –0,9+0,63-6,4%. 2. Среднее: от –63+0,315-2,52%; до –0,315+0,2-45,7%. 3. Мелкое: от –0,2+0,16-3,2%; до –0,16+15,3-15,6%.

Из приведенных данных видно значительное содержание мелкого золота 18,5%-18,8%, которое невозможно извлекать без привлечения наименее безопасных химических методов выщелачивания и эффективными методами сорбции золота.

Нами выполнены лабораторные и натурные исследования. Наиболее эффективный и менее безопасный метод йодного выщелачивания золота, которое исключает вредное вещество цианид щелочных металлов для природы и людей.

При этом, применение дорогого йода оправдывается использованием дешевого, менее трудоемкого и эффективного метастабильного нанокристаллического сорбента кристаллогидрата воды. Его использование исключает вредный и очень дорогой метод извлечения золота электрогидролизов. В этой технологии исключается применение ценных электродов в агрессивной химической среде. Таким образом, внедрение данной технологии является менее вредной, трудоемкой и более экологичной, перспективной и эффективной технологией для извлечения мелкодисперсного золота.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ, СВАРОЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛЮСА ДЛЯ ШИРОКОСЛОЙНОЙ НАПЛАВКИ

Лещинский Л.К., Матвиенко В.Н.

Приазовский государственный технический университет,
Мариуполь, Донецкая обл., ул. Университетская, 7, Украина, 87500;
e-mail: matviyenkovn@mail.ru

Ключевые слова: наплавка, керамический флюс, шлаковая основа, состав, свойства.

Устойчивость процесса наплавки (сварки) под слоем флюса, качество формирования валика (сварного шва), состав и свойства наплавленного металла во многом зависят от технологических и металлургических свойств шлакообразующей основы флюса. Требования к этим свойствам резко возрастают при широкослойной наплавке ленточным электродом, что связано с изменениями в природе процесса, форме и размерах металлической и шлаковой ванны, с повышенной склонностью к образованию дефектов. Исследования многокомпонентных шлаковых систем с анализом трёхкомпонентных сечений и двойных диаграмм плавкости шлаков (В. А. Бесхлебный) позволили выбрать состав шлака алюминатно-основного типа в качестве базового для легирующих керамических флюсов типа ЖСН. Обоснованность такого выбора подтверждается как высокими металлургическими и сварочно-технологическими свойствами этих флюсов при наплавке коррозионностойких и износостойких слоёв, так и стремлением ряда авторов использовать такую шлаковую систему при создании новых агломерированных флюсов. Разработанный состав содержит 39 % Al_2O_3 – 26 % MgO – 25 % CaF_2 – 10 % SiO_2 и используется во флюсе ЖСН-5 (ТУ 1718-043-11142306-2004). В случае наплавки широким ленточным электродом необходимо повысить технологическую стабильность процесса путём изменения шлаковой основы, ограничив величину тока шунтирования за счёт возрастания вязкости расплавленного шлака и снижения его электропроводности. Характер изменения вязкости шлака в диапазоне температур существования сварочной ванны анализировался с использованием графической зависимости в системе координат $\lg \eta - 10^7/T^2$. Изменения, происходящие при нагреве и размягчении флюса, превращения, которые приводят к разрушению гетерогенной структуры неплавленого флюса, вклю-

чающей как стекловидную, так и кристаллическую фазы, отражаются в появлении на графике излома, что позволяет определить температуру плавления шлакообразующей основы. Для приведенного выше состава $T_{ПЛ}$ = 1475 °С, динамическая вязкость при температуре 1600 °С составляет 0,20 Па·с, относительная скорость изменения вязкости на участке, где температура выше $T_{ПЛ}$, определяется углом наклона графической зависимости к оси абсцисс и составляет 0,64. При выборе шлакообразующей основы керамического флюса для наплавки ленточным электродом исследовались составы, которые на диаграмме трёхкомпонентной системы Al_2O_3 – MgO – CaF_2 (при 10 % SiO_2) расположены выше линии, соединяющей вершину CaF_2 с противоположной гранью в точке, соответствующей составу шпинели $MgO{\cdot}Al_2O_3$ (Al_2MgO_4) с температурой плавления 2135 °С. С целью повышения вязкости и получения более «длинного» шлака (по сравнению с основой флюса ЖСН-5) в составе для наплавки ленточным электродом увеличено содержание SiO_2 (но менее 25 %) за счёт уменьшения содержания Al_2O_3. При этом возрастает доля и усложняется структура крупных кремнекислородных комплексных анионов типа $Si_xO_y^{z-}$ (в том числе, SiO_4^{4-}, $Si_2O_7^{6-}$, $Si_3O_9^{6-}$), отличающихся малой подвижностью и препятствующих перемещению более простых и подвижных ионов, уменьшается число частиц – переносчиков электричества, снижается электропроводность шлака. В сочетании с суммарным содержанием MgO + Al_2O_3, равным 52 %, это влияет на возрастание температуры плавления шлака (до 1520 °С) и динамической вязкости (до 0,35 Па·с). Улучшению сварочно-технологических свойств шлака способствует низкая скорость нарастания вязкости при охлаждении шлака (относительная скорость 0,59). Для оценки металлургических свойств рассчитывался показатель основности, а также коэффициент химической активности флюса. Шлаковая основа флюса ЖСН-5 характеризуется высокой основностью (B = 1,48) и низким коэффициентом химической активности ($A_ф$ = 0,17). Флюс для наплавки ленточным электродом отличается пониженной основностью (1,10) и большей химической активностью (0,32), однако, остаётся малоактивным. Окисление элементов ленточного электрода, а также прирост содержания в наплавленном металле кремния, восстановленного из флюса, хотя возрастает, однако, не превышает допустимых пределов.

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

Маршалов О.В., Чуманов И.В.

Филиал Южно-Уральского государственного университета (НИУ) в г. Златоусте, 456209 Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева д. 16
e-mail: marshalovov@susu.ru

Ключевые слова: Сталеплавильный шлак, состав сталеплавильного шлака.

Вопросы переработки отходов сталеплавильного производства остаются весьма актуальными для отечественной металлургии [1,2]. Это предопределено как необходимостью утилизации техногенных отходов и комплексным использования продуктов переработки [3, 4], так и уменьшением вредного воздействия на окружающую среду шлаковых отвалов [5].

В ряде работ отечественных [6] и зарубежных авторов [7] отмечаются основные задачи при разработке технологий переработки шлаков: определение фазового и химического состава, последовательность процедур подготовки шлакового материала к высокотемпературному восстановлению, определение оптимальной температуры и режима процесса восстановления, а также выбор плавильного агрегата для получения металлического продукта из восстанавливаемого шлакового материала. Конечным же металлическим продутом в большинстве работ [8,9], как правило, рассматривается только железо.

В тоже время, отличительной особенностью именно сталеплавильных шлаков является повышенное содержание таких элементов как W, Ni, Cr, Mo, Co, Mn. Отсюда представляется важным: во-первых, определение главной стадии обеспечивающей экономику комплексной переработки, во-вторых, возможность извлечения максимального числа элементов из многокомпонентных шлаковых отходов, что также определяет экономическую целесообразность.

Предметом настоящего исследования явились шлаки сталеплавильного производства ООО «ЗЭМЗ» г. Златоуст. Методология исследования (две серии по 10 экспериментов) включала в себя: просеивание шлака через сита (диаметр ячеек от 0,16 до 2,5 мм, общая мас-

са просеянного шлака – 436,2±0,1 г.), разделение шлака каждой фракции на магнитные и немагнитные составляющие. Было получено, что наибольшая доля ферромагнитных частиц (18,9 %) приходится на частицы диаметром до 0,16 мм. Немагнитные частицы в основном представлены более крупными фракциями (6,33 % для диаметров 1,25-2,5 мм). Данные таблицы наглядно представлены на рисунке 1.

Таблица. Результаты исследования

d, мм	m, г.	Магнитные составляющие		Немагнитные составляющие	
		m, г.	масс. %	m, г.	масс. %
0,16	87,46	82,46	18,9	5	1,15
0,315	55,24	31,29	7,17	23,95	5,49
0,5	50,82	29,53	6,77	21,29	4,88
1,0	89,39	52,75	12,09	36,64	8,4
1,25	53,57	31,36	17,9	22,21	5,09
2,5	74,23	46,63	10,69	27,6	6,33
d>2,5	25,49	16,96	9,89	8,53	1,96

Рис. 1. Фракционный состав шлака

В ходе дальнейших исследований запланировано разделение немагнитных составляющие шлака по удельному весу, выявление содержания в этих частицах парамагнитных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57414X0090.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дильдин А.Н., Чуманов В.И., Чуманов И.В.* Комплексное использование отходов сталеплавильного производства // Металлург. 2010. № 11. С. 42–44.

2. *Леонтьев Л.И., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В.* Анализ, переработка и использование техногенных отходов металлургического производства //Комплексное использование минерального сырья. 2014. №4. С.8-15.

3. *Чуманов В.И., Чуманов И.В., Кирсанова А.А., Амосова Ю.Е.* К вопросу о комплексной переработке сталеплавильных шлаков и их использовании в строительстве //Вестник ЮУрГУ. Серия: Металлургия. 2013. т.13. №1. С.56-60.

4. *Леонтьев Л.И., Шешуков О.Ю., Цепелев В.С.* и др. Технологические особенности переработки сталеплавильных шлаков в строительные материалы и изделия //Строительные материалы. 2014. №10. С.70-73.

5. *Черноусов П.И.* Рециклинг. Технология переработки и утилизации техногенных образований и отходов в чёрной металлургии: моногр. /М. Изд. Дом МИСиС, 2011. – 428 с.

6. *Дильдин А.Н., Чуманов В.И., Чуманов И.В., Еремяшев В.Е.* Твердофазное восстановление отходов сталеплавильного производства //Металлург. 2012. № 2. С. 36-40.

7. V.P. Kepplinger, “State of the art of liquid-phase reduction of cast iron,” Chernye Metally, No. 1, 19 (2010).

8. *Дильдин А.Н., Чуманов И.В., Еремяшев В.Е.* Об использовании отвальных шлаков Златоустовского металлургического завода // Электрометаллургия. 2015. №4. С.28-33.

9. Dil’din A.N., Chumanov I.V. Study of the Processes of Metal Recovery from Steel Slags // Indian Journal of Science and Technology. Vol 8(34), December 2015.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ТАНТАЛА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТАНТАЛ-ВОЛЬФРАМОВОГО КЕКА

Немцев А.С., Нечаев А.В., Смирнов А.В., Сибилев А.С.

ООО «НПК «Русредмет»,
198320, Санкт-Петербург, Красное село, Кингисеппское шоссе, д. 55,
e-mail: anemcev@rusredmet.ru

Ключевые слова: тантал-вольфрамовый кек, выщелачивание, экстракция, оксид тантала.

Ситуация на мировом рынке редких металлов бурно обсуждается в профессиональной среде и в средствах массовой информации. В результате распада СССР наша страна утратила значительную часть редкометалльной промышленности, в частности, значительная часть производств тантала остались в Казахстане и Эстонии. Отмечается, что в мире наблюдается устойчивый спрос на танталсодержащую продукцию. В связи с этим поиск источников сырья и их вовлечение в производство для получения танталсодержащей продукции является весьма актуальной задачей.

В настоящее время в РФ предпринимаются усилия для восстановления редкометалльной отрасли с созданием всей технологической цепочки, включая выпуск широкого спектра продукции, в том числе в виде отдельных металлов и их соединений. Так в 2013 г. принята программа «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», предусматривающая значительное увеличение производства и потребления редких металлов в металлургии, энергетике, электротехнике и других отраслях промышленности. В соответствии с этой программой планируется промышленное освоение новых месторождений и создание в РФ конкурентоспособной промышленности редких металлов полного технологического цикла.

Однако с учётом времени, необходимого на разработку и практическое освоение с “нуля” технологических процессов переработки редкометалльных руд с получением готовой продукции, создания необходимой инфраструктуры и организационно-технических мероприятий, представляется перспективным вовлечение в переработку нетрадиционных источников редких металлов (отходов, кеков, остатков и т.п.). Для тантала таким сырьем может быть тантал-

вольфрамовый кек, образующийся при переработке танталсодержащего сырья и тантал-вольфрамовый концентрат, образующийся после химической переработки отходов производства жаропрочных сплавов. Химический состав тантал-вольфрамового кека, % масс. оксидов (в пересчете на сухую массу): Ta – 16,3, W – 25,3, Al – 11,9, Ti – 4,1, Ni – 3,2, Cr – 3,2, Zr – 2,56, Co – 1,3, Nb – 0,82, Fe – 0,76, ППП (900 °C) – 11,9 %. По имеющимся оценкам, такого сырья образуется до 50-70 т/год.

На основании многолетней работы с различным природным и техногенным танталсодержащим сырьем ИХТЦ «Русредмет» предложена экстракционно-осадительная технология получения оксида тантала из тантал-вольфрамового кека с получением оксида тантала по ТУ 1764-348-00545484-95 в качестве готовой продукции, включающая следующие основные переделы:

- щелочная обработка кека;
- осаждение вольфрамового концентрата из фильтрата после щелочной обработки;
- выщелачивание кека после щелочной обработки в смеси плавиковой и серной кислот;
- обработка раствора после выщелачивания перекисью водорода;
- приготовление исходного раствора для очистной экстракции фтортанталовой кислоты;
- очистная экстракция танталсодержащего раствора; получение чистого реэкстракта тантала;
- осаждение гидроксида тантала из чистого реэкстракта; фильтрация, промывка и отдувка полученного осадка на фильтре;
- промывка осадка методом репульпации-фильтрации;
- сушка и прокалка гидроксида тантала в высокотемпературных печах с получением товарного оксида тантала.

Исследованиями показано, что предварительная обработка кека раствором гидроксида натрия позволяет перевести вольфрам в щелочной раствор со степенью извлечения >90%. При этом физическая масса кека сокращается на 30%. Эта операция предназначена для снижения расхода плавиковой кислоты на последующей операции сульфатно-гидрофторидного выщелачивания. Раствор, содержащий ~20,0 г/л W и 7,0 г/л Mo, направляется на выделение вольфрамового концентрата кислотным методом. Установлено, что

при вскрытии кека после щелочной обработки смесью серной и плавиковой кислот Ta_2O_5 переходит в раствор со степенью извлечения более 95%. Содержание Ta_2O_5 в исходном растворе на экстракционный каскад составляет – 50-70 г/л.

С целью предотвращения образования т.н. коллоидной “вольфрамовой сини” предлагается обрабатывать раствор после сульфатно-гидрофторидного выщелачивания перекисью водорода Эта мера позволяет предотвратить образования труднорасслаиваемых эмульсий на стадии экстракционного передела и снизить мутность раствора (что особенно важно при нейтрализации сточных вод).

Экстракционная очистка фтортанталовой кислоты позволяет получить танталсодержащий реэкстрат с минимальным содержанием примесей: Nb_2O_5 – <0,1 г/л, Fe – <0,05 г/л, Mn – <0,05 г/л, W – <0,05 г/л, Ti – <0,05 г/л, Zr – <0,05 г/л, из которого осадительными методами выделяется оксид тантала, содержание Ta_2O_5 в реэкстракте тантала составляет 150-200 г/л. Данный раствор направляется на выделение гидроксида тантала из раствора водным аммиаком с получением продукта, удовлетворяющего требованиям ТУ. Рафинат после экстракции, содержащий Ta_2O_5 – <0,1 г/л, направляется на утилизацию сульфатно-фторидных стоков “известковым молоком”. В качестве экстрагента на стадии экстракционной очистки фтортанталовой кислоты используется октанол-1.

Выгода от освоения процессов переработки техногенного танталсодержащего сырья заключается в уменьшении воздействия на природную среду, высокой степени готовности к переработке (относительно небольшое время выхода на рынок с готовой продукцией), отсутствии радиоактивности. Таким образом, использование тантал-вольфрамового кека может стать независимым источником тантала.

Дополнительным стимулом к организации переработки танталсодержащих отходов может рассматриваться относительно небольшой масштаб такого предприятия и, как следствие, малые капитальные затраты в случае использования существующей инфраструктуры.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ СКАНДИЯ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, г.Екатеринбург, ул.Академическая, 20, e-mail: nau_81@mail.ru

Ключевые слова: скандий, расплав, вольтамперометрия.

Скандий и его соединения находят применение в металлургии, микроэлектронике, ядерной энергетике, медицине и других областях [1]. В настоящее время скандий получают восстановлением ScF_3 или $ScCl_3$ магнием, кальцием или алюминием в инертной атмосфере при 850-1100 °С. Для лучшего разделения скандия и образующегося шлака используют вакуумную дистилляцию при 1600-1700 °С [1]. Стоимость получаемого скандия высока, поэтому поиск новых способов его получения представляется актуальной задачей. Перспективным способом представляется электровосстановление скандия, в том числе в виде сплавов [2, 3], однако данные по кинетике и механизму его осаждения ограничены.

В данной работе методами линейной и квадратно-волновой вольтамперометрии рассмотрены некоторые особенности электрохимического поведения скандия в расплавах $KF\text{-}AlF_3$, LiF-NaF и $LiF\text{-}CaF_2$ при 750 °С.

Рассмотрено влияние скорости (частоты) развертки потенциала, концентрации добавки ScF_3 и присутствия AlF_3 на потенциалы и предельные токи выделения скандия и интерметаллидных соединений Al-Sc.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А.* Скандий // М.: Металлургия, 1987. – 184 с.

2. Sun B., Li Ch., Zhai Yu., Tian Y. J. Rare Earths, 2004, 22, p. 521.

3. *Стангрит Ю.П., Юркинский В.П.* Журнал прикладной химии, 1999, 72, с. 1655-1658.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК №14.607.21.0042 от 21.08.2014).

ВЫВОД И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ МЫШЬЯКА В ПИРОМЕТАЛЛУРГИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Огнев М.С.[1], Пахомов Р.А.[1], Попов В.А.[2], Старых Р.В.[1]

[1] ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

[2] ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия, e-mail: kafedra-cm@yandex.ru

Ключевые слова: Мышьяк, деарсенизация, пирометаллургия, экология.

Настоящая работа посвящена исследованию термодинамических условий эффективной деарсенизации и последующего обезвреживания мышьяка сырья и полупродуктов металлургии цветных металлов.

В работе рассмотрены природные и техногенные мышьяк содержащие вещества, требующие деарсенизации. Контролируемое удаление мышьяка из сырья природного и техногенного происхождения позволяет вовлечь в производство новые перспективные источники цветных и драгоценных металлов. Например, разработка сульфидных никелевых руд Еланского и Елкинского месторождений в Новохоперском районе Воронежской области затруднена тем, что в некоторых случаях содержание мышьяка в руде достигает 3-4 % масс, что значительно осложняет переработку этого перспективного никелевого сырья.

Классический окислительный обжиг мышьяк-содержащих концентратов цветных и драгоценных металлов даже с незначительным выбросом газов в атмосферу зачастую невозможен, так как образующийся оксид мышьяка ядовит.

В большинстве пирометаллургических технологий, предусматривающих переработку мышьяк-содержащего сырья, мышьяк коллектируется в окисленных пылях и кеках газоочистки. Указанные пыли и кеки могут содержать более 20 % масс мышьяка, являются ядовитыми и могут быть захоронены только в специальных хранилищах. Эксплуатация таких могильников существенно увеличивает общую себестоимость производства.

Показана необходимость обезвреживания мышьяк-содержащих отходов пирометаллургических процессов (пылей, кеков газоочистки).

В работе выполнены термодинамические оценки условий эффективного удаления и нейтрализации мышьяка сырья и ряда полупродуктов металлургии цветных металлов пирометаллургическими методами.

В качестве приоритетного направления деарсенизации выбран сульфидный способ нейтрализации мышьяка. Нейтрализация мышьяка основана на связывании мышьяка в нетоксичные соединения мышьяка и серы. Мышьяк-содержащий материал, мышьяк которого представлен исключительно сульфидной формой, может транспортироваться и складироваться не как высокотоксичное вещество.

Выполненные термодинамические оценки позволили разработать возможные аппаратурные решения процессов деарсенизации и нейтрализации мышьяк-содержащих веществ.

ПОРОШКИ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Орлов В.М., Крыжанов М.В.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, мкр. Академгородок 26а, e-mail: orlov@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: тантал, ниобий, магниетермическое восстановление, нанопорошок, аммонолиз.

Наноразмерные порошки тугоплавких металлов могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения на их основе наноразмерных функциональных материалов с улучшенными характеристиками. В этом плане особый интерес представляют порошки тантала и ниобия, получаемые магниетермическим восстановлением оксидных соединений этих металлов. Нами было установлено, что при использовании в качестве оксидных соединений танталатов или ниобатов, в состав которых входит тугоплавкий оксид щелочноземельного металла, могут быть получены порошки тантала с мезопористой структурой и удельной поверхностью до 65 $м^2 \cdot г^{-1}$ [1, 2]. Расчётный размер частиц 6 нм.

Дополнительное исследование влияния характеристик восстанавливаемого соединения на свойства порошков показало, что повышение температуры синтеза двойных оксидов позволяет значительно увеличить удельную поверхность порошка. Зависимость удельной поверхности (S) и насыпной плотности (γ) порошка тантала от удельной поверхности прекурсора приведена в таблице. Восстановлению подвергали порошки танталатов, синтезированных в интервале температуры 1250-1450 °С, в исходном состоянии, отмытых от «мелочи», прилипшей при размоле, и саму «мелочь». Хорошо прослеживается зависимость удельной поверхности порошка тантала от крупности частиц прекурсора. С ростом температуры синтеза увеличиваются размеры первичных частиц, составляющих гранулы порошка танталата. Вероятно, уменьшение удельной поверхности прекурсора приводит к снижению локальной температуры в зоне реакции. Это позволяет в большей степени предотвратить коагуляцию образовавшихся частиц металлического тантала и сохранить первичную пористую структуру порошка.

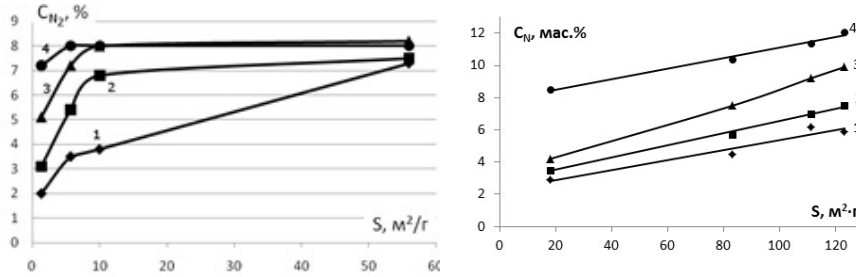
Таблица. Характеристики порошков тантала в зависимости от удельной поверхности прекурсора

№	$Mg_4Ta_2O_9$			Порошок тантала	
	S, $м^2 \cdot г^{-1}$	γ, $г \cdot см^{-3}$	Фракция, мм	S, $м^2 \cdot г^{-1}$	γ, $г \cdot см^{-3}$
1	0.5	1.5	0.63-0.80	64	1.20
2			отмыт	68	1.20
3	0.3	1.7	< 1	69	1.42
4			< 1, отмыт	76	1.50
5			«мелочь»	51	1.36
6	0.2	1.9	< 1	78	1.50
7			< 1, отмыт	85	1.62

При восстановлении в аналогичных условиях ниобата магния состава $Mg_4Nb_2O_9$, синтезированного при температуре 1400 °С (S = 0.23 $м^2 \cdot г^{-1}$), были получены порошки ниобия с удельной поверхностью до 150 $м^2 \cdot г^{-1}$ [3]. Насыпная плотность порошка ниобия составила 0.8 $г \cdot см^{-3}$. Рассчитанный, исходя из удельной поверхности, средний диаметр частиц порошков тантала и ниобия с максимальной поверхностью около 5 нм.

Установлено, что рост удельной поверхности происходит за счет большего вклада поверхности мезопор меньших размеров. У порошка тантала с удельной поверхностью 77 $м^2 \cdot г^{-1}$ 90 % поверхности составляет поверхность пор диаметром менее 10 нм, средний диаметр 5.7 нм. У порошка ниобия с удельной поверхностью 150 $м^2 \cdot г^{-1}$ 88 % поверхности обеспечивают поры диаметром менее 5 нм, а средний диаметр пор 4.6 нм.

Мезопористая структура полученных порошков делает их перспективным материалом не только для применения в анодах танталовых конденсаторов, но и для синтеза нанопорошков нитридов и карбидов. Благодаря малой толщине металлических частиц, а также сочетанию относительно больших пор между частицами и нанопор в самих частицах, процессы азотирования и карбидизации в газообразной среде должны проходить достаточно быстро и при относительно низкой температуре. На рисунке приведена зависимость содержания азота в порошках тантала (а) и ниобия (б) от их удельной поверхности и условий азотирования в токе аммиака. Данные подтверждают возможность получения продуктов с высоким содержанием азота при относительно низкой температуре и кратковременной выдержке.



а *б*

Рисунок. Зависимость содержания азота в мезопористых порошках тантала (*а*) и ниобия (*б*) от их удельной поверхности.
Условия аммонолиза, *а*: *1* – 600 °С, 1ч; *2* – 700 °С, 1 ч; *3* – 800 °С, 1 ч; *4* – 870 °С, 3 ч; *б*: *1* – 400 °С, 1 ч; *2* – 400 °С, 2 ч; *3* – 500 °С, 1 ч; *4* – 600 °С, 1 ч.

Из порошка тантала с поверхностью 56 $м^2 \cdot г^{-1}$ уже после часовой выдержки при температуре 600 °С был получен оксинитрид TaON с удельной поверхностью 38 $м^2 \cdot г^{-1}$. Такой материал перспективен для фотокаталитического разложения воды под воздействием излучения видимого спектра [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинников В.Т.* Магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала // ДАН. 2014. Т. 457. № 5. С. 555-558.

2. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93-97.

3. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинников В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // ДАН. 2015. Т. 465. № 2. С. 182-185.

4. *Hitoki G.* [et al.] An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation (≤ 500 nm) // Chem. commun. 2002. Iss. 16. P. 1698–1699.

СМЕНА МЕХАНИЗМОВ РОСТА ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В УСЛОВИЯХ РЕАЛЬНОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ СЕРОГО ЧУГУНА

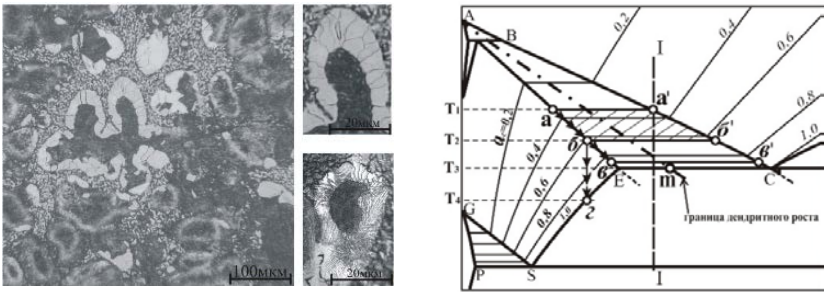
Палаткина Л.В.

Волгоградский государственный технический университет
400005, Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28.
e-mail: lv.palatkina@yandex.ru

Ключевые слова: чугун, дендрит, диаграмма Бенза – Эллиота.

В дендритной структуре серого чугуна примеси обладающие положительной адсорбцией Гиббса (As, Sn, Sb, Pb, Zn, Bi, Se, B) [1] при кристаллизации способны формировать дендриты, имеющие «аномальное» строение [2]. Центральные зоны таких дендритных ветвей, состоящие из сорбитообразного перлита, заключены в замкнутые оболочки из феррита, см. рисунок.

Для анализа механизма возникновения таких аномальных дендритных структур на диаграмму Бенза – Эллиота была нанесена граница дендритного роста, что позволило применить методы геометрической термодинамики. Поверхностно-активные примеси заблокировали дендритный рост кристаллов первичного аустенита ограничивая его (заштрихованный интервал), конодой *б – б'* при температуре T_2, вместо более низкотемпературной коноды *в – в'*, соответствующей пересечению границы дендритного роста ординатой сплава I – I.



а *б*

Рисунок – Анализ механизма формирования дендритов с аномальной структурой: *а*) дендриты с сорбитообразным перлитом и фрагменты ветвей в ферритной (верх) и перлитной (низ) оболочках; *б*) диаграмма Бенза – Эллиота с нанесенной границей дендритного роста

От температуры T_2 начинает работать механизм формирования каймы избыточного аустенита и аномального насыщения дендритов первичного аустенита углеродом. Прервав свой рост, дендриты первичного аустенита далее не меняют свой состав и поэтому имеют при охлаждении существенно меньшую, чем избыточный аустенит и расплав, термодинамическую активность углерода.

Начиная с точки *б*, дендритный рост твёрдой фазы заменяется послойным ростом кристаллов избыточного аустенита. Термодинамическая активность углерода ($a_{c\gamma}$) в первичном аустените меняется по линии *абг*, а в избыточном аустените (кайма) – по линии *б*Е. Максимум перепада активности углерода между первичным и избыточным аустенитом Δa_c будет соответствовать температуре T_3, после чего дебаланс начнёт снижаться и полностью исчезнет при температуре T_4, когда активность углерода в системе выровняется, достигнув максимального для стабильной Fe – C системы значения $a_c = 1$. Перепад активности углерода Δa_c является движущей силой диффузии углерода, последний станет «перетекать» вначале из избыточного аустенита в первичный, а затем последовательно из расплава в избыточный и далее, в первичный ($L \rightarrow A_{из} \rightarrow A_{пер}$).

Необходимость изучения подобных аномалий структуры дендритов связана, прежде всего, с перспективой их целенаправленного использования в качестве практически идеальных армирующих волокон, способных придать серому чугуну новое качество. Обладая повышенной прочностью при растяжении, свойственной сталям со структурой сорбита, и надёжным сцеплением с матрицей через пластичную ферритную оболочку, дендритный каркас из таких волокон, несомненно, мог бы способствовать композиционному упрочнению чугуна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2489511 РФ, МПК C22C37/10, C22C1/03. Способ получения серого чугуна / Костылева Л.В., Палаткина Л.В., Жидков Г.И.; ФГБОУ ВПО «ВГСХА». – 2013.

2. *Palatkina L.V.* Anomalies in the dendritic structure of cast iron / Palatkina L.V., Kostyleva L.V., Ilyinsky V.A. // Russian Metallurgy (Metally). – 2010. – № 5. – С. 399 – 404.

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ KF-NAF-ALF3

Першин П.С., Катаев А.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, 620990, ул. Академическая, 20. *e-mail: paffka19@yandex.ru*

Ключевые слова: растворимость, расплав, криолит, оксид циркония, $KF-AlF_3$.

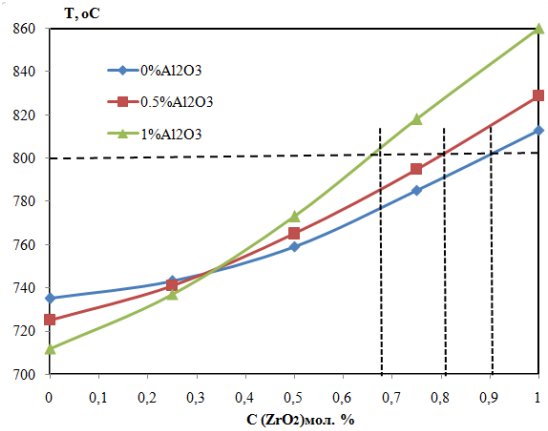
Алюмо-циркониевые сплавы (Al-Zr) представляются перспективными материалами для изготовления термостойких кабелей, использование которых позволит повысить надежность и экономическую эффективность работы электрических сетей. Однако существующие в настоящее время способы получения сплавов Al-Zr являются энергозатратными и не позволяют получать сплавы высокого качества. Наилучшими показателями обладает способ получения Al-Zr сплавов путем алюмотермического восстановления фторцирконата калия или натрия, образующихся в системах $NaF-ZrF_4$ и $KF-ZrF_4$ [1].

Снижение затрат и обеспечение необходимой чистоты Al-Zr сплавов может быть достигнуто при использовании в качестве источника циркония его диоксида (ZrO_2), который взаимодействует только с комплексообразующими фторсолями [2], в частности в расплавах на основе систем $KF-AlF_3$ и $NaF-AlF_3$. Поскольку концентрация циркония в получаемом Al-Zr сплаве напрямую зависит от концентрации растворенного ZrO_2 в расплаве, то данные о растворимости ZrO_2 в этих расплавах представляют интерес.

Целью настоящей работы является определение растворимости ZrO_2 в расплавах $KF-NaF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ в области температур 700-800 °C.

Для измерения температуры ликвидуса расплавов $KF-NaF-AlF_3$ с добавками Al_2O_3 и ZrO_2 использовали метод термического анализа [3]. Растворимость ZrO_2 в расплаве $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ в области температур 700-800 °C определяли из полученных участков фазовым диаграмм расплав-оксид. Точки выше 800 °C получали методом изотермического насыщения.

На Рис. 1 представлена зависимость температуры ликвидуса расплава $KF-NaF-AlF_3$ в зависимости от концентрации Al_2O_3 и ZrO_2 в интервале температур 700-800° C.



Показано, что введение ZrO_2 повышает температуру ликвидуса расплавов KF-NaF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3 почти на 100 °С. При этом растворимость ZrO_2 в данных расплавах при 800 °С не превышает 1 мол. %.

Добавка 1 мол. % Al_2O_3 снижает температуру ликвидуса расплава KF-NaF-AlF_3 с 735 до 710 °С. Однако в присутствии Al_2O_3 снижается и растворимость ZrO_2. Так при температуре 800 °С растворимость ZrO_2 в расплаве KF-NaF-AlF_3 выше на 20 %, чем в расплаве KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60129.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.* Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. М.: Металлургия. 1977. 415 с.

2. *Напалков В.И., Махов С.В.* Легирование и модифицирование алюминия и магния. – М.: МИСиС, 2002. 375 с.

3. *Александров Р.С.* Практическое руководство по термографии. Издательство казанского университета, 1976, 220 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ДЛИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ ПРИ СТАТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ НА ПАРАМЕТРЫ ДЕНДРИТНОЙ ЛИКВАЦИИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖАРОПРОЧНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Г´-NI_3AL ТИПА ВКНА (ВИН)

Поварова К.Б., Дроздов А.А., Морозов А.Е., Базылева О.А., Антонова А.В., Булахтина М.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991 г. Москва, Ленинский пр., 49, e-mail: aadrozdov76@mail.ru

Ключевые слова: монокристал, интерметаллиды, термическая обработка, ликвация, механические свойства.

Гетерофазные (γ´+γ) сплавы на основе интерметаллида γ´-Ni_3Al в монокристаллическом состоянии предназначены для работы при температурах (до 1200-1250ºС длительно и до 1300ºС кратковременно), превышающих рабочие температуры ($t_{раб}$) никелевых суперсплавов. Характеристики жаропрочности монокристаллов интерметаллидных сплавов на основе Ni_3Al определяются системой легирования и структурой сплавов, сформировавшейся на различных этапах их получения и термической обработки (ТО). Все интерметаллидные сплавы, предназначенные для применения в газотурбинных двигателях особенно в рабочих или сопловых лопатках, получают направленной кристаллизацией. Структура, а, следовательно, и механические свойства литейных интерметаллидных сплавов, полученных направленной кристаллизацией, сильно зависят от таких параметров кристаллизации, как температурный градиент и скорость кристаллизации, скорость охлаждения. Активные исследования влияния этих параметров кристаллизации на жаропрочность и строение литейных сплавов, в том числе на характеристики дендритной микроликвации, проводятся как на сплавах серий ВКНА (ВИН), так и на сплавах серий IC6 и IC6SX. Большое внимание уделяется исследованиям влияния длительных и кратковременных нагревов монокристаллических литейных сплавов на их структуру и жаропрочность в процессе низко и высокотемпературной ТО, в том числе в условиях испытаний на длительную прочность, ползучесть, и термоциклирование. В последние годы боль-

шое внимание уделяется изучению влияния ликвации в монокристаллах интерметаллидных сплавов на основе Ni_3Al на характеристики их жаропрочности.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей изменения дендритной ликвации в монокристаллах $\gamma'+\gamma$ сплавов на основе γ'-Ni_3Al при воздействии высоких температур, в том числе при стационарных растягивающих напряжениях, и установление корреляции между степенью дендритной ликвации и характеристиками жаропрочности монокристаллов.

Изучено влияние термической обработки и длительных испытаний при статическом растяжении на параметры дендритной ликвации и характеристики жаропрочности интерметаллидных сплавов на основе γ'-Ni_3Al типа ВКНА (ВИН). Установлено, что кратковременная ТО при $T_{ТО} < T_{solvus}$ практически не влияет на параметры дендритной ликвации, но обеспечивает снятие литейных напряжений и напряжений, вызванных механической обработкой, что позволяет повысить долговечность монокристаллов интерметаллидов (ИМ). При кратковременной ТО при $T_{solvus} < T_{ТО} < T_{solidus}$ и при подсолидусных температурах коэффициент дендритной микроликвации ($k_л$) всех легирующих элементов стремятся к 1, за исключением Re, для которого $k_л$ выше 1. Это связано с обогащением рением осей дендритов и связыванием его в тройной интерметаллид Р переменного состава $Ni_{32\text{-}36}$-$(Cr,Mo,W)_{45\text{-}46}$-$(Re,Co)_{19\text{-}22}$ и отсутствием растворимости Re в первичных выделениях γ'-Ni_3Al, расположенных в междендритном пространстве. Ослабление дендритной ликвации и исчезновение γ'-$Ni_3Al_{перв}$ после ТО при $T_{solvus}<T_{ТО}< T_{solidus}$ и выделение содержащих рений фаз в осях дендритов в процессе испытаний обеспечивает повышение долговечности сплавов при рабочих температурах. Исчезновение γ'-$Ni_3Al_{перв}$ изменяет характер разрушения при испытаниях на статическое растяжение: исчезают поперечные разрывы-расслоения, формирующиеся на межфазных границах γ'-$Ni_3Al_{перв}$//($\gamma'+\gamma$), поверхность излома демонстрирует преимущественно ямочное разрушение.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОСТИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Прохорова Т.Ю., Орлов В.М.

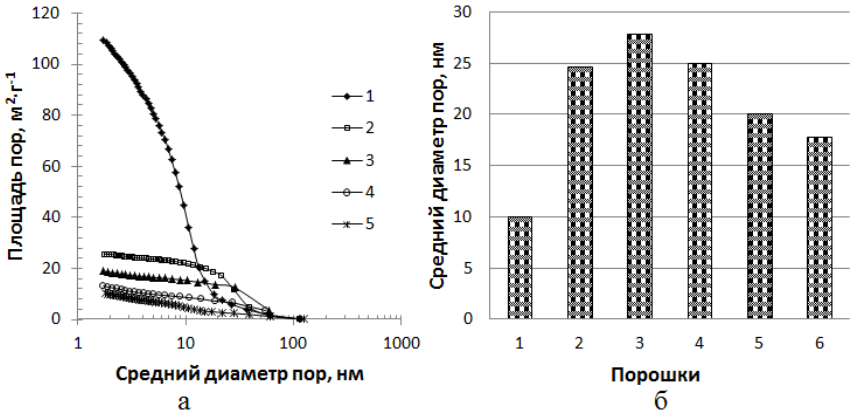
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН
184209, г. Апатиты Мурманской обл., Академгородок 26а,
e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Ключевые слова: мезопористые порошки, пористость, термообработка.

Во многих технологических процессах с использованием металлических порошков термообработка является неотъемлемой частью процесса, поскольку позволяет улучшить технологические параметры, такие как, например, текучесть и насыпная плотность, коррелировать гранулометрический состав порошка [1]. Изменение этих параметров связано с изменением в процессе термообработки поверхности и пористости порошков. Порошки, полученные в процессе восстановления оксидных соединений, характеризуются мезопористой структурой [2, 3]. При относительно крупном размере частиц поверхность порошка определяется поверхностью внутренних пор. Представляло интерес изучить изменение пористости порошков такого типа в процессе термообработки.

В работе использовали магниетермический порошок ниобия, полученный восстановлением $Mg_4Nb_2O_9$, с удельной поверхностью на уровне 100 $м^2 \cdot г^{-1}$ и порошок тантала, полученный восстановлением танталата магния состава $Mg_4Ta_2O_9$ с удельной поверхностью 27 $м^2 \cdot г^{-1}$. Термообработку проводили в вакууме $(1,5\text{-}3,0) \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 600-1200 °С в течение 30 мин. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ, пористость – методом BJH на приборе TriStar II 3020.

Исследования показали, что значительное сокращение поверхности порошка ниобия уже при термообработке при 600 °С происходит за счет сокращения количества пор с диаметром менее 15 нм (рисунок 1).

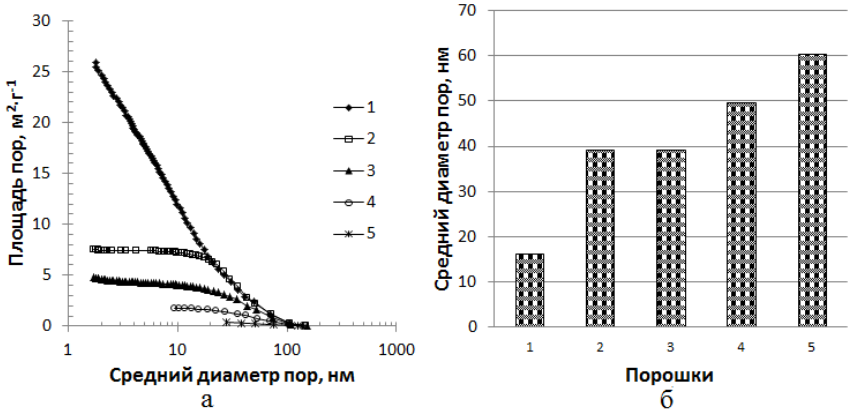


Порошки: 1 – исходный, термообработанные, °С: 2 – 600, 3 – 700, 4 – 800, 5 – 900, 6 – 1000.

Рис. 1. Суммарные кривые распределения площади пор (*а*) и средний диаметр пор (*б*) до и после термообработки порошка ниобия

В исходном порошке на долю этих пор приходится 86 % всей поверхности, в то время как у термообработанного при 600 °С она составляет только 22 %. При этом увеличилась поверхность пор большего диаметра. Вероятно, термообработку при этой температуре можно сравнить с начальной стадией спекания пористых тел, при которой происходит увеличение диаметра пор. Средний диаметр пор в порошке вырос в 2,5 раза – с 10 до 25 нм.

Изменение пористости при термообработке порошков тантала приведено на рисунке 2. После термообработки при 900 °С поверхности пор сократилась в 3,5 раза за счет сокращения количества пор с диаметром менее 20 нм, доля поверхности пор такого диаметра снизилась с 76 % до 13%, средний диаметр пор при этом вырос в 2,5 раза – с 16 до 40 нм. Увеличение температуры термообработки до 1000 °С и выше привело к сокращению количества пор во всем исследуемом диапазоне.



Порошки: 1 – исходный, термообработанные, °С: 2 – 900, 3 – 1000, 4 – 1100, 5 – 1200.

Рис. 2. Суммарные кривые распределения площади пор (*а*) и средний диаметр пор (*б*) до и после термообработки порошка тантала

Таким образом, исследования показали, что при термообработке мезопористых порошков, полученных магниетермическим восстановлением танталатов и ниобатов магния, где основной вклад в поверхность порошка вносит поверхность пор нанометрического диапазона (рисунки 1, 2), в первую очередь происходит зарастание мелких пор диаметром 15-20 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние условий агломерации натриетермических танталовых порошков на их характеристики / Т.Ю. Прохорова [и др.] // Металлы. 2014. № 4. С. 86-89.

2. Магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала / В.М. Орлов [и др.] // Доклады АН. 2014. Т. 457, № 5. С. 555-558.

3. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния / В.М. Орлов [и др.] // Доклады АН. 2015. Т. 465, № 2. С. 182-185.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ ПЕРЕРАБОТКИ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

Реутов Д.С., Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Гаврилов А.С.,

Институт металлургии УрО РАН,
620016 г.Екатеринбург, Амундсена 101, e-mail: reutov-ds@mail.ru

Ключевые слова: гидрометаллургия, хвосты флотации, медь, цинк, выщелачивание.

Флотационная переработка отвальных медеплавильных шлаков способствует накоплению тонкодисперсных материалов – хвостов флотации. В хвостах, по данным химического анализа, содержится около 0.5% меди и 4% цинка.

Эксперименты проводились на установке выщелачивания, которая состоит из водяной бани, pH-метра и перемешивающего устройства. Отделение твердой фазы пульпы от жидкой осуществляли с помощью вакуумной фильтрации. Химический состав твердой фазы и водных растворов определяли атомно-эмиссионным методом с индукционной плазмой.

Было проведено выщелачивание меди и цинка из хвостов флотации растворами серной, азотной и соляной кислоты. Наиболее активно выщелачиваются металлы в водных растворах серной кислоты [1]. Определены оптимальные значения концентрации водного раствора серной кислоты, температуры, продолжительности процесса, соотношения твердое/жидкое. Были получены и проанализированы зависимости извлечения металлов от параметров выщелачивания. Оптимальными условиями извлечения меди и цинка из хвостов флотации следует принимать T =90°C, концентрацию водного раствора серной кислоты 300 г/дм^3, соотношение твердое/жидкое=1:4, продолжительность выщелачивания не менее 15ч [2]. Извлечение меди и цинка при данных параметрах составило 82% и 73% соответственно.

Перспективным является утилизация продуктов выщелачивания в качестве микроэлементной добавки для выращивания древесных видов растений, а также в качестве строительного песка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-35-00169.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Котельникова А.Л., Рябинин И.Ф., Кориневская Г.Г., Халезов Б.Д., Реутов Д.С., Муфтахов В.А.* К вопросу рационального использования отходов переработки медеплавильных шлаков. Недропользование XXI век. 2014. № 6. С. 14-19.

2. *Реутов Д.С., Халезов Б.Д.* Поиск оптимальных условий сернокислотного выщелачивания для извлечения меди и цинка из хвостов флотации медеплавильных шлаков. Бутлеровские сообщения. 2015. Т.44. №12. С.199-202.

ПРОИЗВОДСТВО СТАЛЕЙ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ ЭШП И ЭШПД

Ригина Л.Г. [1], Костина М.В. [2]

[1] ГНЦ РФ АО «НПО» ЦНИИТМАШ» России,
Москва, – ФГБУН Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук,
г. Москва, Россия, Ленинский пр-кт, 49, e-mail: l.rhigina@gmail.com

Ключевые слова: Сталь, переплав, азотирование, ЭШП, раскисление, давление.

Повышение требований к качеству оборудования во всех отраслях промышленности, в т.ч. в энергетическом машиностроении привело к созданию специальных конструкционных материалов нового поколения. Особая роль в повышении физико- механических свойств сталей принадлежит азоту. Легирование азотом позволяет: уменьшить в 1,5 – 2 раза содержание никеля (или вообще отказаться от него), марганца и других аустенитообразующих элементов при сохранении заданной аустенитной или иной структуры; повысить прочностные характеристики, коррозионную износостойкость; улучшить характеристики технологической пластичности.

Азотирование стали можно осуществлять двумя путями: 1) в твердой фазе; 2) в жидкой фазе. Твердофазные процессы, из-за низкого коэффициента диффузии азота, применяют в основном для азотирования поверхностей уже готовых изделий или азотирования порошков сталей и сплавов, из которых потом формируют готовые изделия. Когда требуются большие массы металла, возможным становится только 2-ой способ. Самый распространенный на сегодняшний день способ производства азотированных сталей – выплавка в открытых печах. Азотирование осуществляют путем введения в жидкий расплав азотсодержащих ферросплавов (феррохрома, ферромарганца или других) в процессе плавки. Усвоение азота при этом составляет в среднем 70 %, в зависимости от состава лигатуры и ее физико-химических свойств, растворимости азота в стали и степени насыщения ее азотом.

Главными задачами, которые приходится решать в процессе легирования металла азотом, являются: выбор наиболее эффективных способов введения, удержания, равномерного распределения азота в металле и получение плотной бездефектной структуры. К образо-

ванию пористости в слитке может привести изменение термодинамических условий или нарушение технологии при выплавке и разливке металла.

Недостаток сталей, выплавленных в открытых печах – загрязненность металла неметаллическими включениями (НВ), неравномерное распределение азота и связанная с этим анизотропия механических свойств. Для повышения качества таких сталей ответственного назначения, легированных азотом необходим электрошлаковый переплав.

Электрошлаковый переплав (ЭШП) сталей, легированных азотом. Основными термодинамическими факторами, влияющими на растворимость азота в стали, являются ее химический состав, парциальное давление азота над расплавом и температура, при которой протекает процесс. Наличие температурной зависимость растворимости азота в сталях с высоким содержанием Cr, Mn, Ni делает температуру протекания процесса решающим фактором, влияющим на удержание азота в стали. В свою очередь она определяется выбором режима электрошлакового переплава. От его правильного выбора зависит не только сохранение азота в процессе ЭШП, но и получение слитка с хорошей поверхностью, плотной структурой, низким содержанием вредных примесей и НВ при высоких энергетических показателях. Протекание тепловых процессов между перегретым шлаком и жидким металлом зависит от состава шлака, его физических и физико-химических свойств. *Особенность раскисления* азотированных сталей заключается в активном участии элементов-раскислителей в формировании не только оксидной, но и нитридной фазы. Поэтому непременным условием при выборе раскислителя является отсутствие образования нитридов в жидкой фазе.

Таким образом, электрошлаковый процесс позволяет сохранить содержание азота при переплаве в сталях, обеспечить равномерное его распределение по высоте и сечению слитка, получить слитки с хорошей поверхностью и плотной структурой с радиально–осевой направленностью без дефектов усадочного характера. ЭШП позволяет снизить в металле содержание серы в 2-3 раза, кислорода в 3-7 раз, НВ в 2,5-3 раза, что способствует повышению пластичности азотсодержащей стали, повышению её ударной вязкости (не менее чем в 1,5 раза), улучшению её технологичности при горячей пластической деформации.

Электрошлаковый переплав под давлением (ЭШПД) сталей, легированных азотом. Стали, легированные азотом, принято подразделять на две категории: – стали с содержанием азота не более его равновесного содержания в стандартных условиях (т.н. «равновесные»); их получают в условиях выплавки и кристаллизации при атмосферном давлении азота. Стали с содержанием азота выше равновесного («сверхравновесные») получают при повышенном давлении азота над расплавом, позволяющем сохранить большее его содержание в металле, чем при открытой выплавке.

Создание методов и устройств для введения азота в металл под давлением открыло новую страницу в использовании азотированных сталей и сплавов. Особенное внимание заслужил метод электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД). Неоспоримы преимущества его перед другими способами получения азотированных сталей и сплавов:

- получение содержания азота в металле выше равновесного (при стандартных условиях) и сохранение его в процессе кристаллизации;
- получение более плотной структуры слитка и его менее развитой дендритной структуры (особенно при высоких концентрациях азота);
- уменьшение угара легирующих элементов (практически до нуля);
- уменьшение содержание НВ (особенно оксидных);
- обеспечение практически идеальной экологии производства.

За рубежом были созданы установки ЭШПД, позволяющие выплавлять промышленные слитки, а в Германии работает установка, позволяющая получить слиток ЭШПД массой до 20 т.

В ЦНИИТМАШ была создана лабораторная установка ЭШПД «Автоклав», позволяющая выплавлять слитки массой до 20 кг при рабочем давлении в камере до 20 атм. Рабочий объем камеры 0,6м^3. Выплавляли слитки из различных сталей, легированных азотом: 38ХН3МФА с содержанием азота 0,2% при равновесном содержании в стандартных условиях менее 0,05%; Х18А06; Х18АГ12С2, из которой были впоследствии изготовлены пружины компенсаторов; 12Х18АГ18 с содержанием азота выше 1,0 % и другие.

Исследование металла этих слитков показало высокое качество поверхности, плотную, однородную структуру без дефектов усадочного характера, равномерное распределение легирующих элементов, в том числе и азота, по высоте и сечению.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА КОМПАКТИРУЕМОСТЬ ПОРОШКА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ-22, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Романова О.В., Рыбалко О.Ф., Долматов А.В.

ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, e-mail: pridlize@mail.ru

Ключевые слова: титановый сплав, порошок, химический состав, добавки, компактирование.

Титановые сплавы, благодаря своим специфическим свойствам, широко применяют в авиакосмической технике, судо- и автомобилестроении и других областях промышленности. Методы порошковой металлургии при изготовлении деталей являются наиболее эффективными, поскольку позволяют сократить материалоемкость и объем механической обработки [1].

Как правило, получение заготовок из порошковой системы Ti-Al-V достигается путем горячего изостатического прессования с последующим спеканием. Перед нами была поставлена задача, получить методом холодного прессования с последующим спеканием изделие из порошка ВТ-22 (относящегося к системе Ti-Al-V), полученного плазменным распылением.

Известно, что сферическая форма частиц, а также твердая оксидная пленка на их поверхности препятствуют формуемости брикетов, однако компенсировать это возможно с использованием добавок механической смеси из порошков с развитой поверхностью и обладающими более пластичными свойствами [2]. Целью данной работы было изучение влияния различных добавок на компактируемость порошка ВТ-22.

Гранулометрический состав порошков определяли на анализаторе частиц по размерам и форме CAMSIZER –XT (retsch Technology, Германия).

Прессование проводили на гидравлическом прессе МС–500.

Прочность на сжатие проводили на универсальной машине для испытаний ZWICK BT1-FR050THW/A1K.

Исследуемый порошок ВТ-22 представлен фракцией менее 440 мкм, средний размер частиц – 156 мкм. Частицы порошка имеют округлую и сферическую форму.

На первом этапе исследований провели испытания по прессованию порошка сплава ВТ–22 в исходном состоянии. В результате получено, что для достижения относительной плотности $\rho_{отн}$ = 0.75…0.8 порошка ВТ–22 требуется значительное давление прессования P > 1000 МПа. Однако даже при давлении порядка 1200…1300 МПа прессовки из ВТ–22 рассыпаются. Поэтому далее исследовали смесь порошка сплава ВТ-22 с добавками более мелких порошков с частицами, обладающими развитой поверхностью. Для исследования были выбраны порошки: титана ПТМ-1, полученного гидридно-кальциевым способом со средним размером частиц 46,3 мкм; сплава никель-алюминий ПВ-Н70Ю30 и ПВ-Н85Ю15 восстановленного со средним размером частиц 43 мкм; никеля карбонильного ПНК-УТ3 со средним размером частиц 11,2 мкм; меди ПМС-1, со средним размером частиц 15,6 мкм полученного электролизом растворов солей.

Прессование проводили при давлении 800 МПа в закрытой разборной пресс-форме. Для уменьшения коэффициента трения, снижения давления прессования и уменьшения неравномерности распределения плотности по объему прессовки, на стенки рабочих частей пресс-формы наносили стеарат цинка.

Качество полученных брикетов, кроме образцов с добавлением порошка ПВ-Н85Ю15 (происходило расслаивание и рассыпание образцов), удовлетворительное, в ряде случаев, у образцов с содержанием ВТ-22 65% и более наблюдалось осыпание нижней кромки. Вследствие этого установлено, что содержание порошка ВТ-22 в смеси должно быть в пределах 50-65%. Меньшее количество ВТ-22 экономически нецелесообразно.

Выполнена оценка предела прочности на радиальное и осевое сжатие компактного материала. Хорошие результаты продемонстрировали образцы композиций: ВТ-22+ПТМ-1+ПМС-1, ВТ-22+ПТМ-1 и ВТ-22+ПТМ-1+ПВ-Н70Ю30.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ильин А.А., Колачёв Б.А., Полькин И.С.* Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС–МАТИ, 2009. 520 с.

2. *Андриевский Р.А.* Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991. 205 с.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ РУД

Рощин А.В., Рощин В.Е., Салихов С.П.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ)
454080 г. Челябинск, проспект им. В.И. Ленина,76,
e-mail: roshchinve@susu.ac.ru

Ключевые слова: комплексные руды, восстановление, концентрат оксидов титана, магнезиальный флюс.

В современной теории карботермического восстановления металлов доминируют «молекулярные» представления, сформировавшиеся в середине XX века на основе гипотезы (1885 год) Л. Грюнера о восстановлении железа углеродом путём его газификации. Обобщенно их можно свести к трём базовым положениям химии процессов:

1. Принципу А.А. Байкова – принципу последовательного превращения кристаллической решётки высших оксидов в решётку низших, а затем в металл (правило ступеней реакции В. Оствальда).

2. Адсорбционно-автокаталитической теории Г.И. Чуфарова и сотр., согласно которой реакция проходит в три стадии: I – адсорбция молекул газа-восстановителя на активных центрах (зародышах металла), II – химическая реакция на поверхности реагирования, III – десорбция молекул газа (продукта реакции) с поверхности реагирования (химическая адсорбция и катализ).

3. Диффузионно-кинетической теории С.Т. Ростовцева и сотр.: восстановление контролируется подводом реагентов к месту протекания химической реакции на поверхности оксида или (реже) на поверхности твёрдого углерода (химическая кинетика).

Эти положения сформировались не вследствие развития теории процессов превращения вещества, а как результат обобщения многовекового опыта восстановления железа из железных руд доменным процессом и приложения к нему положений, разработанных наиболее развитой к тому времени наукой о превращении вещества – химией. Они сохраняют доминирующее положение в теории металлургических процессов и сегодня, хотя часто не соответствуют современному опыту, например, извлечению железа из комплекс-

ных руд. На основе этих традиционных представлений разрабатываются и новейшие технологические процессы извлечения железа из руд – Corex, Midrex, Hyll, ITmk3 и др. Поскольку в основе и этих технологий лежат положения, разработанные применительно к извлечению железа доменным процессом из моноруд, то и они непригодны для переработки комплексных руд.

Бурное развитие в XX веке молекулярной физики и её методов изучения взаимодействия и движения частиц (ионов, атомов, молекул), составляющих физические тела, а также ядерной физики и физики элементарных частиц несоизмеримо расширило представления о процессах образования и превращения вещества и привело к появлению наряду с классической (ньтоновской) механикой квантовой механики. Оформились и успешно развиваются физика твёрдого тела, физика металлов, физика полупроводников и другие разделы физики, основанные на фундаментальном положении молекулярной физики – описании макроскопических свойств вещества на основе микроскопической (атомной, ионной) картины его строения. Однако в теории металлургических процессов эти достижения физической науки пока не нашли должного отражения.

На основе представлений физики твёрдого тела и физики металлов о несовершенных кристаллах, распределении электронной плотности в металлах и ионных полупроводниках авторами разработаны принципы твёрдофазного селективного восстановления металлов в кристаллической решётке комплексных оксидов. На этой теоретической базе основаны предложенные принципиально новые технические методы восстановления и извлечения металлов из кусковых комплексных руд бездоменным процессом (рисунок).

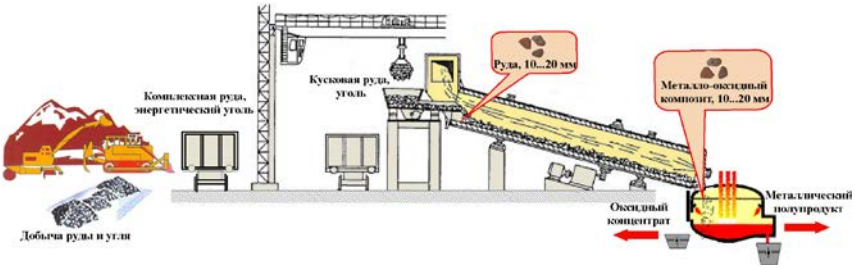


Рисунок. Предлагаемая схема переработки кусковых комплексных руд

Селективное восстановление и извлечение железа из комплексных руд может осуществляться в уже разработанных и используемых в промышленных масштабах агрегатах. Для этого не требуется глубокое обогащение руд и сложная многоступенчатая подготовка рудного сырья, в том числе производство агломерата, окатышей или брикетов. Восстановителем железа в комплексных рудах вместо дефицитного и дорогого кокса служит низкосортный энергетический уголь. Вследствие отсутствия необходимости получения кокса и агломерата резко улучшаются экологические показатели производства, а безфлюсовая технология разделительной плавки существенно уменьшает потребность в различных шлакообразующих добавках и образование отвальных шлаков. Плавка не требует расплавления концентрата тугоплавких оксидов – они могут удаляться из плавильного агрегата в виде гетерогенного шлака. Значительно уменьшается расход энергии на плавление.

Технология может применяться для решения нескольких основных производственных задач:

– *вовлечение в производство неиспользуемых или используемых в ограниченных объёмах комплексных железосодержащих руд;*

– *получения чистого железа* – высококачественного сырья, которое может использоваться для изготовления широкого спектра металлургической продукции, в том числе холоднокатаного листового проката – продукта с наибольшей добавленной стоимостью;

– *создания производственной линии металлургических предприятий с малыми объемами производства* – так называемых микрометаллургических заводов для производства уникальной продукции, например, сердечников силовых трансформаторов из аморфной или нанокристаллической ленты, металлических микропорошков для изготовления деталей сверхсложной геометрической формы методом лазерного спекания по компьютерной 3D модели;

– при работе с рудами, содержащими диоксид титана (ильменитовыми, титаномагнетитовыми) – *получение ценных продуктов на основе титана*: пигментного диоксида титана (объем рынка диоксида титана в РФ составляет около 85 000 т/год и полностью занят импортом), титанового концентрата или титановой губки;

– *железо-магнезиальный композит*, получаемый из сидеритовой руды, можно использовать в неразделённом состоянии в сталеплавильном производстве в качестве заменителя чугуна с целью разбавления примесей, вносимых металлическим ломом, и как источник поступления в шлак MgO, тормозящего эрозию футеровки.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОГО РАФИНИРОВАНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

Румянцев Б.А., Комолова О.А., Григорович К.В.

ИМЕТ РАН
г. Москва, Ленинский проспект, д. 49. e-mail: rumin_123@mail.ru

Ключевые слова: коррозионностойкая сталь, обезуглероживание, плазма.

Наиболее трудной задачей при выплавке коррозионностойких сталей является обезуглероживание. Углерод является причиной возникновения межкристалитной коррозии (МКК), вследствие образования карбидов хрома по границам зерен [1]. Современные технологии выплавки коррозионностойких сталей, включают в себя агрегаты АКР или ВКР, которые позволяют провести достаточно глубокое обезуглероживание, сохранив при этом ценные легирующие элементы, за счет снижения парциального давления окиси углерода над расплавом.

Однако, для машиностроительных заводов, выплавляющих подобные стали малыми партиями установка агрегата типа АКР зачастую экономически не выгодна. В данном случае коррозионностойкая сталь выплавляется традиционным методом с проведением окислительной продувки в дуговой печи, что ведет к значительным потерям хрома и повышению себестоимости продукции.

Для таких условий оптимальным может являться технология плазменной выплавки стали, поскольку обработка в ней относительно небольших масс металла наиболее эффективна вследствие малой площади взаимодействия в активном пятне дуги [2, 3]. Также плазма обеспечивает возможность перегрева поверхности металла в активной зоне дуги, что создает благоприятные условия для окисления поверхностно активных элементов, таких как углерод, а непрерывный отвод газообразных продуктов реакции позволяет снизить парциальное давление оксида углерода над расплавом [3, 4].

Целью данной работы было исследование процессов взаимодействия углерода и хрома с аргоно-кислородной плазмой в зоне взаимодействия металла и плазменного факела. Для описания про-

цессов происходящих при обработке металла окислительной плазмой была разработана динамическая математическая модель, описывающая скорости взаимодействия компонентов ванны и окислительного потока, За основу была взята математическая модель, разработанная в работе [8].

Для экспериментального подтверждения правильности расчетов по программе были проведены серии экспериментовпо обработке сплавов типа Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, а также стали 14ХН3МА в лабораторной плазменной печи.

Методика проведения экспериментов и результаты. Эксперименты проводили в плазменной печи постоянного тока Масса образцов составляла 8-12 г, мощность дуги 2,5 кВт, расход плазмообразующего газа (аргона) 500 мл\мин., парциальное давление кислорода в газовой фазе 0,007, 0,015 и 0,03 атм.

Изменение кинетики окисления углерода и хрома в зависимости от парциального давления кислорода в плазмообразующем газе для системы Fe-Cr-Ni показана на рисунке 1

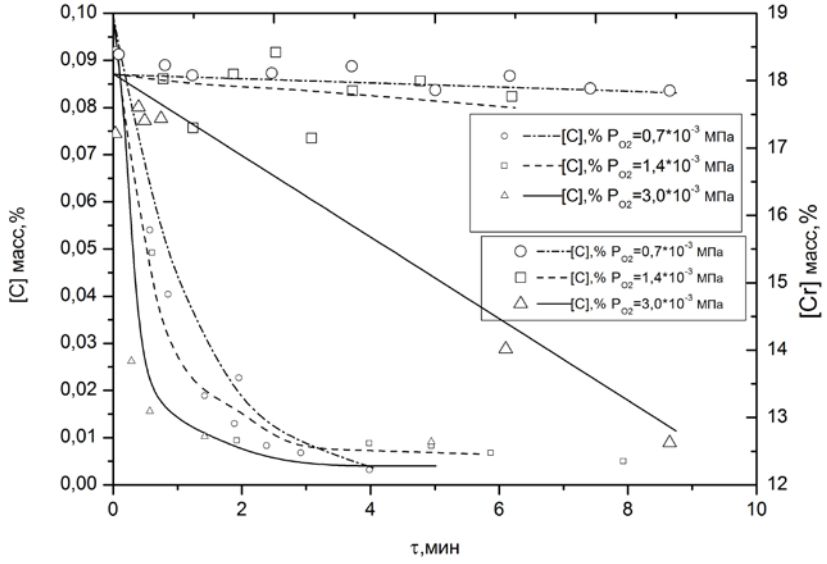


Рис 1. Кинетика окислительного обезуглероживания сплава Fe-Cr-Ni при различных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе

В результате обработки окислительной плазмой хромосодержащих сплавов железа с парциальным давлением кислорода от 0,7 10^{-3} до 3,0 10^{-3} МПа в течение 6-8 минут концентрация углерода в расплаве снизилась до 0,005-0,001 масс%., т.е удалось обезуглеродить металл не менее чем на 96%. При этом наблюдалось, что при парциальном давлении кислорода в плазмообразующем газе не более 1,4 10^{-3} МПа потери хрома за плавку продолжительностью около 8 минут не превысили 1%(абс). При парциальном давлении кислорода в газе 3,0 10^{-3} МПа отмечалось равномерное выгорание хрома в течение плавки до 12 масс %.

Выводы.

В лабораторной установке были проведены серии экспериментов по обработке сплавов типа Fe-Cr, Fe-Cr-Ni и стали марки 14ХН3МА окислительной плазмой, с целью изучения процессов, происходящих в пятне взаимодействия металла и плазменного факела.

Показано, что при обработке сплавов плазмой с парциальным давлением не более 1,4 10^{-3} МПа происходит глубокое обезуглероживание металла без серьезных потерь легирующих элементов, прежде всего, хрома. При увеличении парциального давления кислорода выше указанной отметки, наряду с обезуглероживанием начинается интенсивный угар хрома.

Была разработана математическая модель, описывающая взаимодействие металла и низкотемпературной плазмы. Сопоставление расчётов и экспериментов показало хорошую сходимость результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабаков А.А., Приданцев М.В.* Коррозионностойкие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1971с.

2. *Вильгельми Г.* Теплотехническая и технологическая характеристика плазменного процесса. «Черные металлы», 1985, №224.

3. *Чередниченко С., Кузьмин М.Г., Аньшаков А.С.* «Плазменные установки для плавки и восстановления металлов» Электрометаллургия №9 2009.

4. *Лактионов Е., Стомахин А.Я., Григорян В.А.* и др.Температура поверхности металла при плазменной плавке. Известия вузов. ЧМ, 1979, №7

5. Комолова О.А. Моделирование взаимодействия компонентов шлаковой и металлической фаз при производстве стали, разработка алгоритмов и программного обеспечения для описания технологических процессов: дис. Канд. Техн. Наук. МИСиС, Москва, 2014.

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ГОЛОВНОЙ ЧАСТИ СЛИТКОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИХ ОСЕВОЙ ЗОНЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Руцкий Д.В., Зюбан Н.А., Галкин А.Н.

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», 400005, г Волгоград, пр.Ленина 28, e-mail: tecmat@vstu.ru

Ключевые слова: слиток, затвердевание, химическая и физическая неоднородность, ликвация, усадка, «захолаживаемая прибыль», неметаллические включения.

Соблюдение принципа направленности затвердевания является основополагающим условием при получении металлургических заготовок, особенно большой массы. Не последнюю роль в этих процессах играет объём и конфигурация прибыли, обеспечивающей сохранение металла в жидком состоянии в осевой области слитка как можно большее время. Однако стремление к поддержанию высоких температур в осевой зоне слитка с целью снижения усадочных дефектов может привести к усилению развития химической неоднородности, в частности по углероду. Кроме того, при производстве полых заготовок из слитков с полноразмерной утепляющей прибылью наблюдается значительный перерасход металла и снижение выхода годного. Одним из методов, позволяющих совместить эти два взаимоисключающих условия, является отливка слитков с применением захолаживания прибыли, предназначенная для производства полых поковок.

С целью выяснения параметров расположения осевой зоны при данной технологии отливки слитков было проведено физическое моделирование процесса затвердевания слитка с захоложенной прибылью на расплаве кристаллического гипосульфита ($Na_2S2O_3 \times 5H_2O$). На основании лабораторных экспериментов было установлено, что объём захолаживаемой прибыли и геометрические параметры изложницы однозначно влияют на интенсивность кристаллизации модельного слитка и размеры осевой зоны. При объёме захолаживаемой прибыли 11,6 % относительная протяжённость усадочной раковины в теле слитка является максимальной и составляет 42 %. Возрастание объёма прибыли-холодильника при-

водит к уменьшению относительной протяжённости усадочной раковины. При значении объёма захолаживаемой прибыли 14 % и совместного использования «выпуклого» поддона относительная протяжённость усадочной раковины в теле слитка является минимальной и составляет 25 %. Математическим моделированием процесса кристаллизации слитка была получена зависимость изменения относительной протяжённости усадочной раковины от геометрического параметра H/D. В соответствии с этой зависимостью при возрастании H/D от 1,3 до 2,5 (изменение типа слитка от укороченного к удлинённому) относительная протяжённость усадочной раковины снижается с 42 % до 30 %.

В промышленных условиях был отлит слиток массой 1,53 т стали 38ХН3МФА с объёмом захолаживаемой прибыли 10,8 %. Из него был вырезан осевой темплет для проведения металлографических исследований. В частности, изучали особенности распределения неметалличесаких включений на трёх горизонтах по высоте слитка. При этом анализировалась загрязнённость оксидами, сульфидами и оксисульфидами и оценивался их химический состав.

Распределение неметаллических включений в слитке с захоложенной прибылью характеризуется пониженным содержанием сульфидов в головной части, и их существенным возрастанием в средних горизонтах, особенно в области осевой зоны. Это обусловлено расположением теплового центра в средней части слитка, и соответственно, лучшими условиями для формирования «чистых» сульфидов, удаляемых при ковке в отходы вместе с осевой зоной. Полученное распределение подтверждает известную взаимосвязь о количественном соотношении между содержанием оксидов, сульфидов и оксисульфидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ No. НК 15-08-08098\16 и № 16-38-50023.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ЛИТОЙ СТРУКТУРЫ И РАЗВИТИЯ ДЕФЕКТОВ В СЛИТКАХ РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИИ И ОЦЕНКА ИХ ПРИМЕНИМОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЫХ ПОКОВОК

Руцкий Д.В., Зюбан Н.А., Чубуков М.Ю.

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», 400005, г Волгоград, пр.Ленина 28, e-mail: tecmat@vstu.ru

Ключевые слова: структура, слиток, затвердевание, химическая и физическая неоднородность, ликвация, усадка.

Затвердевание крупных слитков сопровождается развитием явлений ликвации и усадки, которые приводят к значительной химической и физической неоднородности литого металла слитка и как следствие ухудшению качества металла, получаемых из него поковок.

Анализ существующего типоразмера крупногабаритных поковок используемых на машиностроительных заводах специализирующихся на получении изделий ответственного назначения показал, что подавляющее большинство поковок, получаемых из кузнечных слитков – полые. [1, 2, 3].

В настоящее время на большинстве предприятий изготовление полых поковок осуществляется из прибыльных слитков обычной геометрии (H/D 1,5 – 2,0), из удлиненных (H/D более 2,5) и бесприбыльных.

Целью работы являлось исследование особенностей строения удлиненных сдвоенных слитков и их применение для получения химически однородных крупногабаритных полых заготовок.

Металлографическими исследованиями было выявлено 7 структурных зон, характерных для слитков спокойной стали. Однако, не смотря на качественную схожесть строения, слитки существенно отличаются по степени развития отдельных зон (см. рисунок 1).

Применение сдвоенных слитков с увеличенным до 4,00 параметром H/D приводит к изменению степени развития выявленных структурных зон. Чем выше слиток и меньше его диаметр, тем быстрее происходит затвердевание от стенок к центру слитка, соответственно, большее развитие (в 3,0 раза) получает зона столбчатых кристаллов. Зона различно ориентированных кристаллов, формирующаяся в условиях замедленного продвижения фронта затвердевания, в слитке обычной геометрии имеет меньшее развитие (см. рисунок 1).

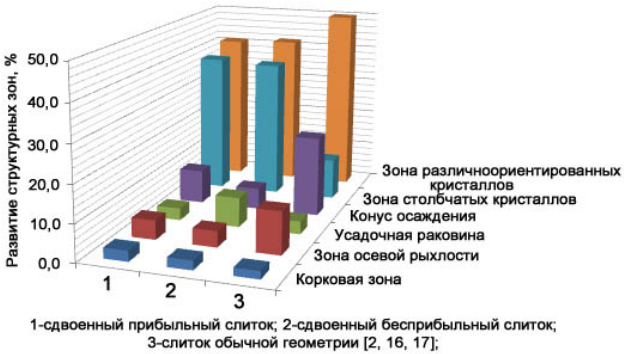


Рис. 1. Развитие структурных зон в слитках различной геометрии

В сдвоенных слитках выявлена значительная физическая неоднородность, проявляющаяся в виде осевой рыхлости, открытой и закрытой (вторичной) усадочных раковин.

Открытая усадочная раковина в сдвоенном бесприбыльном слитке имеет максимальное развитие и представляет собой воронкообразную пустоту, не разделённую мостами металла. Её поверхность имеет дендритное строение, вершины дендритов преимущественно ориентированы в сторону оси слитка.

В сдвоенных прибыльных слитках в осевой части появляется закрытая вторичная усадочная раковина, расположенная в верхней половине тела слитка. Так как вторичная усадочная раковина закрыта сверху мостом плотного металла поверхность ее стенок не окислена и имеет дендритное строение.

Представленные данные об особенностях строения сдвоенных слитков свидетельствуют о преобладании горизонтальной составляющей при их затвердевании, что усиливает усадочные явления, ухудшает подпитку осевых объемов и приводит к развитию открытой и закрытой «вторичной» усадочной раковины.

С учетом выявленных особенностей строения и механизма затвердевания удлиненных сдвоенных слитков, были отлиты сдвоенные прибыльные двухконусные с прямой и обратной конусностью соответственно в верхней и нижней части массой 42,26 т (H/D~4) с последующим изготовлением из них 2-х заготовок с выходом год-

ного 66 %. Химическая неоднородность заготовок, полученных из сдвоенных слитков выше, чем в сравнительных. Ликвация по углероду снизилась в 4 раза, по сере и фосфору, в среднем, в 3 раза. Заготовки, изготовленные из сдвоенных слитков, имеют более однородный химический состав и, как следствие, одинаковые механические свойства по противоположным концам поковки.

Выводы

Исследование особенностей строения удлиненных сдвоенных слитков показало, что в слитках значительное развитие получает физическая неоднородность. Дефекты усадочного происхождения сконцентрированы в верхней полуформе сдвоенных слитков.

Использование удлиненных сдвоенных прибыльных слитков для производства полых поковок позволяет снизить химическую неоднородность в изделиях в 4 раза и повысить стабильность уровня механических свойств по их длине.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ No. НК 15-08-08098\16 и № 16-38-50023.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жульев С.И.* Оптимизация процессов производства кузнечных слитков для поковок ответственного назначения с использованием САПР–технологий. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Волгоград, 1991. 372 с.

2. *Скобло С.Я., Казачков Е.А.* Слитки для крупных поковок. М., Металлургия, 1973. 248 с.

3. *Кулешов Н.И.* Разработка системы автоматизированного выбора слитка с учётом его весовых, геометрических и структурных характеристик. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. Днепропетровск, 1993. 187 с.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ СИДЕРИТОВЫХ РУД БАКАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МЕТОДАМИ ПИРО- И ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Савченко И.А., Смирнов А.Н., Понамарёва Т.Б.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38,
e-mail: savchenkoilya@mail.ru

Ключевые слова: магнезиоферрит, сидероплезит, магнезиовюстит, выщелачивание, диоксид углерода, концентрат обогащенного сидерита, оксид магния.

В связи с сокращением запасов качественного железорудного сырья, возникает необходимость расширения местной сырьевой базы за счёт использования труднообогатимых руд. В частности сидеритовых руд, представленных Бакальской группой месторождений, запасы которых превышают 1 млрд. тонн. Бакальские руды представляют собой изоморфную смесь карбонатов железа, магния и марганца. Ввиду относительно низкого содержания серы и цинка, а также отсутствия фосфора и меди, сидеритовые руды представляют собой ценное сырьё для металлургического процесса, однако их использование ограничено из-за высокого содержания магния, который при плавке образует высоковязкие шлаки.

Продукт – концентрат обожженного сидерита (КОС), получаемый по ныне применяемой технологии переработки бакальских сидеритов, которая сводится к обжигу сырой руды в шахтных печах при температуре 1000 – 1100 ^{0}C в окислительной атмосфере и сухой магнитной сепарации, состоит, в основном, из химически устойчивой шпинели – магнезиоферрита ($MgFe_2O_4$) и содержит до 18 % оксида магния (реакция 1).

$$xFeCO_3 \cdot yMgCO_3 + x/4O_2 \rightarrow yMgFe_2O_4 + (x+y)\,CO_2\uparrow + (x/2-y)Fe_2O_3 \quad (1)$$

Дальнейшее разделение железа и магния на базе технологической схемы, применяемой Бакальским рудоуправлением, принципиально невозможно, так как данные компоненты входят в состав общей кристаллической решётки.

Выполненные нами исследования позволили сформулировать основные принципы комплексной переработки высокомагнезиаль-

ных сидеритовых руд. Установлено, что продукт обжига сидероплезита в «мягких» условиях (температура 550 – 650 ^{0}С, в отсутствии свободного кислорода) в основном состоит из магнетита, магнезиовюстита, небольшого количества периклаза и, возможно, магнезиоферрита. Из этой совокупности фаз возможно извлечение оксида магния раствором угольной кислоты, но процесс идет с невысокой скоростью, и доля удаленного оксида магния составляет менее 50%.

Для увеличения скорости и полноты выщелачивания оксида магния реализованы 2 способа активации, которые значительно увеличивают скорость выщелачивания и позволяют довести долю извлекаемого оксида магния до 70% [1].

Таким образом, комплексная переработка высокомагнезиальных сидеритовых руд бакальского месторождения методами пиро- и гидрометаллургии позволяет получать железорудный концентрат магнезиальный (ЖКМ) с содержанием железа не ниже 58 %, при содержании оксида магния от 5 до 8 % и высокоактивную магнезию, с содержанием оксида магния не менее 98 % (таблица).

Таблица. Химический состав руды и продуктов, полученных по предлагаемой схеме

Фракция	Содержание компонента, %						$Fe_{общ}$/ MgO
	$Fe_{общ}$	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO	MgO	
Сырая руда	29,36	2,47	7,97	2,87	1,3	10,61	2,77
КОС	51,93	0,95	2,94	1,45	2,18	15,69	3,31
ЖКМ	58,9	0,99	3,11	1,52	2,46	5,24	11,24
Магнезия	0,09	-	0,12	0,83	0,05	98,5	

Комплексная переработка высокомагнезиальных сидеритов не меняет экологических условий существующих способов переработки высокомагнезиальных сидеритовых руд, поскольку не предусматривает применение для выщелачивания MgO сильных кислот (соляной, серной, азотной), а также других соединений. Диоксид углерода, используемый при выщелачивании, образуется при обжиге исходной руды [2].

Работа выполнена при финансовой поддержки МОиН РФ гос. задание 2014/80.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ переработки сидеритовых руд (варианты). Колокольцев В.М., Клочковский С.П., Смирнов А.Н. Патент 2536618 РФ, 2014.

2. Разработка физико-химических основ комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов / Клочковский С.П., Савченко И.А., Смирнов А.Н. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2015. № 1 (49). С. 26-31.

КОМПЛЕКСНЫЕ ПОДХОДЫ К ПОВЫШЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Гончаров К.В., Заблоцкая Ю.В., Хасанов М.Ш., Олюнина Т.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: sadykhov@imet.ac.ru

Ключевые слова: окисленные никелевые руды, шахтная плавка, электроплавка, доменная плавка, кричный процесс, автоклавная технология, аммиачно-карбонатная технология.

В окисленных никелевых рудах (ОНР) сосредоточено около 70% мировых запасов никеля. Эти руды разделяют на магнезиальные силикатные под названием сапролиты и железистые латеритные руды. На долю силикатных приходится около 25-30% ОНР. Остальное состоит из железистых лимонитовых и гематитовых руд, отличающихся относительно низким содержанием Ni и повышенным содержанием Co. 70% Ni сконцентрировано в железистых рудах, а 30% в силикатных.

Силикатные никелевые руды перерабатываются пирометаллургическими, а железистые – гидрометаллургическими способами. Пирометаллургические способы объединяют шахтную плавку руды на штейн, электроплавку после предварительного восстановительного обжига руды во вращающихся трубчатых печах с получением ферроникеля, доменную плавку с получением никелевого чугуна, а также кричного процесса – высокотемпературного восстановительного обжига руды во вращающихся печах с получением черного ферроникеля, содержащего от 6 до 22% Ni. В шахтной и доменной плавках используется дорогостоящий кокс, электроплавка характеризуется большим расходом электроэнергии, вследствие чего существенно увеличивается себестоимость получаемых продукций. Эти отрицательные факторы могут быть устранены в кричном процессе, в котором энергетические затраты в основном связаны с использованием недорогого угля. Однако восстановительный обжиг силикатных руд во вращающихся печах сопряжен определенными трудностями, связанными с подготовкой шихты, тепловым режи-

мом печи, шлаковым кольцеобразованием в печи на границе перехода материала из твердого в полужидкое вязкое состояния и др. По этим причинам кричный процесс не получил развития. В течение долгих лет он успешно применется только на одном заводе в Японии. В последние годы интенсивные работы по использованию кричного процесса ведутся в Китае.

В пирометаллургических способах повышение содержания железа в руде отрицательно влияет на технико-экономические показатели процесса и на качество получаемого продукта. В шахтной плавке это приводит к увеличению расхода флюсов и кокса, а в электроплавке и кричном процессе сопряжено со снижением содержания Ni в ферроникеле.

Извлечение Ni и Co из железистых руд в промышленности осуществляется в основном двумя технологиями: автоклавным сернокислотным выщелачиванием и аммиачно-карбонатным выщелачиванием после предварительного восстановительного обжига руды. Для промышленного применения разработаны и предложены еще две сернокислотные технологии: атмосферное и кучное выщелачивания. В сернокислотных технологиях извлечение Ni и Co не является селективным, при выщелачивании происходит полное разложение железистых рудных минералов, что требует большого расхода кислоты (до 500-600 кг на 1 т руды). При нейтрализации это приводит к образованию большого объема железистых гипсовых отходов (около 2 т на 1 т руды), что создает серьезную экологическую нагрузку на окружающую среду. Осуществление процесса в автоклавах позволяет несколько уменьшить расход кислоты (до 230-300 кг/т), однако при этом наряду с использованием дорогостоящего оборудования возникают другие проблемы, которые отрицательно влияют на технико-экономические показатели процесса.

Принцип селективного извлечения Ni и Co заложен в основу аммиачно-карбонатной технологии. При предварительном восстановительном обжиге руды происходит только металлизация Ni и Co, которые затем растворяются при аммиачно-карбонатном выщелачивании. Однако при этом достигается очень низкое извлечение Ni (60-70%) и особенно Co (20-40%), что связано с характерными особенностями процесса аммиачного выщелачивания. Эта

технология допускает присутствие в руде до 30% сапролита. Однако из-за разных условий восстановления Ni и Co в железистых и силикатных рудах присутствие сапролита отрицательно влияет на показатели процесса восстановительного обжига. Для достижения максимальной степени восстановления Ni и Co требуется присутствие в восстановленной руде до 2,0-2,5% $Fe_{мет}$. При аммиачном выщелачивании с подачой воздуха $Fe_{мет}$ растворяясь переходит в раствор, затем в виде гидроксида железа выделяется в осадок. Это сопровождается соосаждением металлов, что приводит к существенному снижению степени их извлечения. Указанные противоречия не позволяют улучшить показателей аммиачно-карбонатной технологии. Помимо этого, в этой технологии для извлечения Ni аммиачно-карбонатные растворы подвергаются дистилляции. Возгоняемые аммиак и углекислый газ поглощаются водой и в виде рабочего раствора возвращаются в процесс выщелачивания. Процесс дистилляции, во-первых, существенно увеличивает энергетические расходы, и, во-вторых, создает дополнительную нагрузку на окружающую среду.

Совокупность присущих промышленным технологиям отрицательных факторов при низких мировых ценах никеля сильно снижает эффективность как пирометаллургических так и гидрометаллургических способов переработки ОНР. По этой причине в последнее время во многих предприятиях различных стран производство Ni и Co было законсервировано.

Учитывая актуальность проблемы разработаны комплексные подходы для улучшения технико-экономических показателей извлечения Ni и Co из ОНР пиро- и гидрометаллургическими способами. Для силикатных руд разработан усовершенствованный вариант кричного процесса, для железистых (лимонитовых) никелевых руд разрабатывается новый гидрометаллургический процесс по схеме «восстановительный обжиг – выщелачивание». Высокожелезистые гематитовые руды («красная шапка» месторождения), могут быть эффективно переработаны высокотемпературным восстановительным обжигом в карусельных печах для производства никелевого чугуна (2,0-2,5% Ni) и глинозёмистого шлака (до 35-40% Al_2O_3), пригодного использования в качестве флюса в кричном процессе.

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Сибилев А. С.[1], Нечаев А. В.[1], Смирнов А. В.[1], Левин Б. В.[2]

[1] – ИХТЦ «Русредмет»,
198320, Санкт-Петербург, Красное село, Кингисеппское шоссе, д. 55,
e-mail: asibilev@rusredmet.ru;

[2] – ОАО «ФосАгро», 119333, Москва, Ленинский проспект, д. 55/1, стр. 1,
e-mail: blevin@phosagro.ru

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, сорбция, экстракция.

При переработке хибинского апатитового концентрата сернокислотным методом в экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) переходит до 20% исходных лантаноидов. В результате ЭФК содержит 0,1-0,12 мас. % суммы лантаноидов в пересчете на оксиды и в нее переходит по разным данным от 35 до 75% содержащегося в апатитовом концентрате иттрия, 18,0-30% европия, 20,0-22,6% самария, но лишь 6,3-8,5% лантана и 11,3-14,5% церия. От природного РЗМ-содержащего сырья её выгодно отличает отсутствие радиоактивности и высокая степень готовности к переработке, поскольку процессы перевода редких земель в раствор прошли на предшествующих стадиях. Кроме того, затраты на них отнесены на производство основной продукции – минеральных удобрений.

В ИХТЦ «Русредмет» была разработана комплексная сорбционно-экстракционная технология попутного извлечения редкоземельных металлов непосредственно в производственном процессе предприятия ОАО «ФосАгро».

Опытно-промышленная установка для выделения РЗМ из ЭФК, созданная на площадке ОАО «ФосАгро», г. Череповец, имеет мощность 12 т/год по сумме редкоземельных оксидов, что соответствует 2 $м^3$/час по исходной неупаренной ЭФК.

Установку можно условно разделить на несколько отделений:

- Отделение приема и подготовки исходной ЭФК к сорбции – его необходимость была установлена в процессе опытно-промышленных испытаний – узел отвечал за отстаивание ЭФК и удаление из нее избытка кремнефтористых соединений, присут-

ствие которых на дальнейшей стадии переработки приводило к снижению производительности участка сорбции на 75% и более, вплоть до полной остановки;

- Отделение непрерывной сорбции РЗЭ – на опытно-промышленной установке была реализована непрерывная противоточная сорбционно-десорбционная схема. Сорбционно-десорбционный каскад состоял из 8 ступеней сорбции, (объем одной ступени 3,9 $м^3$), 2-х колонн КДС для отмывки сорбента от ЭФК и десорбирующего раствора (объем 1,51 $м^3$) и 4-х колонн ПИК для десорбции РЗЭ (объем 2,65 $м^3$). Реализованная в сорбционно-десорбционном каскаде противоточная схема позволила достичь извлечения РЗЭ в товарный регенерат более 99% – с концентрации 1,0-1,1 г/л по ΣРЗО в исходной ЭФК до 0,01 г/л в «бросовой» кислоте. Среднее содержание РЗЭ в получаемых товарных регенератах колебалось в районе 4,3-5,5 г/л по сумме редкоземельных оксидов;

– Отделение переработки товарного регенерата и получения коллективного концентрата РЗЭ – отвечало за выделение РЗЭ из товарного регенерата методом осаждения гидроксидов, а также за очистку от кальция оборотного десорбирующего раствора. Получаемый влажный осадок гидроксидов РЗЭ в среднем содержал, масс. %: ΣРЗО – 6,7; P_2O_5 – 0,07; Fe_2O_3 – 0,36; CaO – 2,46; Al_2O_3 – 1,87; SiO_2 – 0,04; TiO_2 – 0,05; F – 0,13; H_2O – 40-42;

– Отделение очистки РЗЭ от примесей осуществляло приготовление исходного раствора РЗЭ для экстракционной очистки (растворение концентрата, выпарку и корректировку) и саму экстракционную очистку. Экстракционная очистка проводилась из нитратных сред в противоточном режиме на 100% ТБФ. Очистная экстракция осуществлялась на 26 ступенях в экстракторах типа смеситель-отстойник, изготовленных ИХТЦ «Русредмет», производительностью одной ступени до 160 л/час по сумме фаз при О:В=1:1. По итогам работы узла были получены нитратные растворы РЗЭ, содержащие 75-95 г/л по ΣРЗО, с общей концентрацией примесных элементов (Ca, Al, Fe, F, и т. д.) менее 0,2 г/л при исходном содержании примесей после их концентрирования около 50-60 г/л;

– Отделение экстракционного разделения РЗЭ на легкую и среднетяжелую группы – узел включал в себя приготовление рас-

творов для экстракционного разделения (выпарка и корректировка) и само экстракционное разделение РЗЭ. Экстракционное разделение проводилось в противоточном режиме из нитратных сред на 100%-ном ТБФ. Разделение осуществлялось на 46 ступенях в экстракторах типа смеситель-отстойник, также изготовленных ИХТЦ «Русредмет», производительностью одной ступени до 60 л/час по сумме фаз при О:В=1:1. По итогам работы узла были скорректированы режимы экстракционного разделения и получены следующие нитратные растворы, г/л: рафинат легкой группы РЗЭ – ΣРЗО-115-125; ΣLn_2O_3-0,1-0,5 (где Ln=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y); реэкстракт среднетяжелой группы РЗЭ – ΣРЗО-100-110; ΣLn_2O_3-0,01-0,1, (где Ln=Ce,La, Nd, Pr);

– Отделение осаждения карбонатов редкоземельных элементов – отвечало за получение готовой продукции опытно-промышленной установки – карбонатов РЗЭ легкой и среднетяжелой группы РЗЭ. По итогам работы отделения были получены влажные карбонаты РЗЭ следующего состава, %: карбонаты легкой группы РЗЭ – La_2O_3 – 8,4 – 14,0; CeO_2 – 35,1 – 45,6; Pr_6O_{11} – 3,5 – 8,4; Nd_2O_3 – 25,6 – 31,5; Sm_2O_3 – < 0,2; Eu_2O_3 – < 0,2; карбонаты среднетяжелой группы РЗЭ – Sm_2O_3 – 40-42; Eu_2O_3 – 3,4 – 4,4; Gd_2O_3 – 10,2 – 13,2; Tb_2O_3 – 2,7-3,3; Dy_2O_3 – 5,3-7,1; Y_2O_3 – 26,0-30,0.

Проведение длительных испытаний на опытно-промышленной установке позволило опробовать все стадии технологии и наработать партию продукции общим объёмом 9,0 т, из них 7,83 – карбонаты легкой группы РЗЭ, 1,17 т – карбонаты среднетяжелой группы РЗЭ.

В целом испытания показали возможность осуществления процесса извлечения редкоземельных элементов из ЭФК непосредственно в условиях действующего производства. Установка выведена на проектную мощность, основные технические решения и технологические показатели подтвердили эффективность разработанной технологии.

ВЫСОКОЖАРОСТОЙКИЕ ПОРОШКОВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

Скачков О.А., Пожаров С.В., Дроздов А.А., Макаревич О.Н.

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»,
105005, Москва, ул. Радио 23/9, стр. 2, e-mail: oa_skachkov@mail.ru

Ключевые слова: порошковые сплавы, деформационно-термическая обработка, структура, жаростойкость, жаропрочность.

В настоящее время основными конструкционными материалами, способными длительно работать при высоких температурах, являются жаропрочные сплавы на основе никеля. Уровень рабочих температур никелевых сплавов достигает 1000 – 1200ºС. Наряду с жаропрочными сплавами существует острая потребность в высокожаростойких конструкционных сплавах способных длительно работать в условиях окислительных и коррозионных газовых потоках при температурах 1000-1400°С. Этим требованиям отвечают конструкционные высокожаростойкие порошковые сплавы системы Fe-Cr-Al. Сплавы этой системы отличаются наиболее высокой жаростойкостью среди металлических материалов. Температура плавления этих сплавов составляет 1500ºС.

В настоящей работе рассмотрены результаты исследований и разработки технологий получения порошков, экструдированных и горячекатаных прутков, профилей, труб, листов, холоднокатаных листов и тонкостенных труб. Проведены испытания механических свойств листов порошковых сплавов ПХ20Ю5 и дисперсноупрочненного сплава ПХ20Ю5+2,0 об.% Y_2O_3 с стабилизированной структурой. Исследовано влияние деформационно-термической обработки на структуру и механические свойства порошковых сплавов в интервале температур -60+1400°С. Показано, что деформационно-термическая обработка позволяет формировать в сплавах направленную структуру, способствующую повышению механических свойств. Так, сплавы отожженные при 800ºС характеризуются тонким, вытянутым в направлении предшествующей деформации зерном диаметром 2-3 мкм, с коэффициентом неравноосности зерна равным 2-5. Введение в сплавы дисперсной упрочняющей фазы (оксида иттрия) позволяет существенно увели-

чить их жаропрочность. Так длительная прочность сплава ПХ20Ю5 $\sigma_{100час}^{1000°}$ = 30МПа, сплава ПХ20Ю5+2,0%об.Y_2O_3 $\sigma_{200час}^{1000°}$= 45МПа и $\sigma_{20час}^{1200°}$ = 25МПа. Аналогичные свойства сохраняются и у сплава с повышенным содержанием хрома ПХ23Ю5. Следует отметить, что промышленные сплавы Х23Ю5, Х23Ю5Т, Х27Ю5 при 1200ºС обладают прочностью $\sigma_B \leq 8$ МПа, в то время как прочность порошковых сплавов при 1200ºС более 30 МПа.

В экструдированных профилях и сутунках сплавов ПХ20Ю5 и ПХ23Ю5 с 2,0 об.% Y_2O_3 в направленно-рекристализованном состоянии прочность сплавов при 1000-1400ºС составляет 100-25 МПа. Длительная прочность сплава ПХ20Ю5+2,0% об.Y_2O_3 при 1200ºС $\sigma_{100час}$ = 30 МПа, что превосходит длительную прочность при 1200ºС $\sigma_{100час}$ = 6 МПа широко используемого никелевого жаропрочного сплава ЭИ 868 (ХН60ВТ).

Установлено, что порошковые сплавы системы Fe-Cr-Al с содержанием алюминия 5,0-6,3%(по массе) могут длительно работать в окислительной среде при температурах до 1400°С и кратковременно до 1450°С.

Высокожаростойкие порошковые системы Fe-Cr-Al рекомендуются в качестве конструкционных материалов для теплонапряженных деталей камер сгорания авиационных газотурбинных двигателей и энергетических установок, теплообменных устройств работающих в высокотемпературных агрессивных газовых средах, в качестве материалов носовых обтекателей, передних кромок, несущих элементов конструкции высокоскоростных летательных аппаратов.

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ СПОСОБОМ ВАКУУМНОГО АКТИВИРОВАННОГО ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ

Скачков О.А., Пожаров С.В., Межевов А.В., Дроздов А.А.

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»,
105005, Москва, ул. Радио 23/9, стр. 2, e-mail: oa_skachkov@mail.ru

Ключевые слова: тугоплавкие металлы, силициды, защитные покрытия, структура, жаростойкость.

Для создания изделий, работоспособных при температурах выше 1500°С используют металлы W, Mo, Nb и др., имеющих высокую температуру плавления. Однако они обладают большим недостатком – катастрофически низкой стойкостью к окислению, что резко ограничивает их применение в качестве высокотемпературных материалов. Одним из путей решения этой проблемы является формирование на их поверхности защитных покрытий. Наибольшее распространение, в качестве защитных покрытий, получили дисилициды тугоплавких металлов, в частности Mo и W, которые обладают высокой жаростойкостью и термической стабильностью в широком интервале температур. Существует множество способов получения защитных покрытий на основе Si для обеспечения работоспособности изделий из Mo и W при высоких температурах в окислительных атмосферах. Все эти способы обладают как достоинствами, так и недостатками [1]. В настоящей работе для формирования защитных покрытий использован способ вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов (ВАДН).

В качестве активатора, в процессе нанесения покрытий, использовали хлористый натрий. Конструкция контейнера для вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов аналогична ячейке Кнудсена. Использование такой конструкции контейнера обеспечивает небольшой расход активатора, равновесное состояние газовой среды в реакционной зоне, диффузионный массоперенос, что обеспечивает получение равномерной толщины диффузионного слоя по всей поверхности обрабатываемого изделия, в том числе и на скрытых участках поверхности. Изменяя условия насыщения, можно варьировать состав поверхностного слоя в пределах

области гомогенности силицидов молибдена и вольфрама. В связи с тем, что вакуумная печь в зоне выхода продуктов реакций имеет температуру на 200...300ºС ниже, чем в реакционной зоне, то пары хлористого натрия конденсируются на холодных частях оснастки вакуумной камеры, что позволяет избежать загрязнения вакуумной камеры и откачной системы летучими хлоридами.

Покрытия, полученные данным способом, характеризуются столбчатой структурой. Рост зерен происходит нормально к поверхности обрабатываемого материала. Оптимальная толщина покрытий, определенная экспериментальным путем, составляет 100-130 мкм. Анализ распределения элементов в покрытии показал, что оно в основном гомогенное, состоящее из дисилицида тугоплавкого металла. Однако, имеются отдельные области, размером 2-4 мкм, где содержание Si сильно понижено, что может указывать на образование силицидов Me_xSi_y.

Процесс ВАДН был использован для получения резистивных нагревателей из вольфрама и образцов молибдена и вольфрама с силицидными покрытиями для стендовых испытаний на газовоздушном плазмотроне. Испытания нагревателей проводили прямым пропусканием тока на воздухе в режиме термоциклирования в течение 150 часов. Температура на нагревателе составляла 1611-1726°С. Циклические испытания образцов молибдена на газовоздушном плазмотроне проводили в течение 33 циклов по режиму: нагрев от 20ºС до 1550ºС в течении 10 сек – нагрев от 1550ºС до 1900ºС в течении 110 сек. – выдержка 120 сек. при 1900ºС – охлаждение на воздухе. Результаты испытаний показали, что процесс ВАДН обеспечивает получение качественных высокожаростойких защитных силицидных покрытий на молибдене и вольфраме, обеспечивающих их длительную работоспособность в режимах термоциклирования при температурах до 1900ºС. К примеру, изделия из Mo с силицидными покрытиями, изготовленными фирмой «Plansee» могут длительно работать на воздухе в статических условиях при температурах до 1700°С [2].

Материалы с силицидными покрытиями можно рекомендовать для применения в перспективных энергетических устройствах и теплотехническом оборудовании, в качестве резистивных нагревателей термических печей, колпачков термопар способных длительно работать в различных газовых средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Литовченко С.В., Береснев В.М., Дробышевская А.А., Турбин П.В.* Силицидные покрытия на молибдене: получение, структура, свойства. // ФИП PSE, 2012, т. 10, № 2, с. 110-137.

2. J. *Januschewsky, S. Engelhardt, I. Dreiling, M. Kathrein, L.S.* Sigl Long-Term Behavior of SIBOR® –an Oxidation Protection System for Mo and its Alloys. // 18Th International Plansee Seminar, International Conference on High Performance P/M Materials, Reutte/Austria (2013), RM62, p.1-8.

ВЫДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ИЗ КОЛУМБИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ЗАШИХИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Смирнов А.В.[1], Сибилев А.С.[1], Нечаев А.В.[1], Кознов А.В.[2], Соколов В.Д.[2]

1 – ООО «НПК «Русредмет»,
198320, Санкт-Петербург, Красное село, Кингисеппское шоссе, 55,
e-mail: asmirnov@rusredmet.ru

2 – ЗАО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЬЯНС»,
109316, Россия, г. Москва, Волгоградский проспект, 2,
e-mail: sokolov@rusredmet.ru

Ключевые слова: колумбитовый концентрат, вскрытие, экстракция, оксид ниобия, оксид тантала.

На сегодня в России основным источником ниобия и тантала, продолжает оставаться лопаритовый концентрат, производимый в ОАО «Севредмет», а единственным производителем товарной продукции ниобия и тантала является ООО «Соликамский магниевый завод». Среди перспективных месторождений редкометалльного сырья следует отметить Белозиминское, Большетагнинское, Орловское, Этыкинское, Татарское, а также Зашихинское.

Для удовлетворения потребностей российской промышленности в ниобии и тантале и освобождения от импортной зависимости актуальным является введение в эксплуатацию новых российских месторождений с приемлемыми технико-экономическими показателями. К числу таких месторождений относится Зашихинское (расположенного в Нижнеудинском районе Иркутской обл.), отличающееся высоким содержанием ниобия и тантала в руде и благоприятными горно-геологическими условиями отработки (открытая разработка). Запасы по оперативному подсчёту по Nb_2O_5 оцениваются в 145,28 тыс. т, по Ta_2O_5 – в 13,925 тыс. т.

В технологии выделения ниобия и тантала из различного редкометалльного сырья основным методом разделения и очистки соединений этих элементов является жидкостная экстракция.

Для выделения оксидов ниобия и тантала, их очистки от примесей, предложена совмещенная экстракционно-осадительная схема с сернокислотно-гидрофторидным вскрытием колумбитового концентрата.

Показано, что основными факторами, определяющими полноту извлечения в раствор тантала и ниобия из колумбитового концентрата Зашихинского месторождения, являются концентрация фтористоводородной и серной кислот и температура раствора вскрытия. В меньшей степени на процесс влияют дисперсность концентрата и время его проведения в определённых пределах. В условиях, обеспечивающих получение растворов с суммарным содержанием ниобия и тантала не менее 135 г/л, проведены испытания процесса с извлечением ниобия 97,6% и тантала – 93,7%. При вскрытии колумбитового концентрата смесью фтористоводородной и серной кислот более 98% Th-232 остается в нерастворившемся остатке (кеке) в виде труднорастворимых фторидов; при этом до 1% его попадает в фильтрат. Выход Ra-226 в нерастворившийся остаток составляет 95,18%, в фильтрат – ~0,83%. Радиационные характеристики твёрдого остатка при выщелачивании составили: $A_{эфф}$ – 252485±26700 Бк/кг, МАЭД – 0,8 мкЗв/ч, он относится к радиоактивным отходам и обращение с ним должно выполняться по III классу работ. Фильтраты и промывные воды содержат незначительное количество радионуклидов, удельные активности их менее МЗУА, работа с ними радиационно-безопасна. Таким образом, операция вскрытия колумбитового концентрата в смеси серной и плавиковой кислот позволяет уже на первой стадии технологического процесса отделить кек, содержащий практически все активные элементы (уран и торий), и раствор, содержащий целевые компоненты – ниобий и тантал.

После объединения фильтрата и промывных вод на стадии вскрытия содержание целевых компонентов и примесей в растворе составило, г/л: Nb_2O_5 – 126,3, Ta_2O_5 – 10,1, Mn – 3,0; Fe – 25,1; Al – 0,56; Ca – 0,2; Ti – 1,9; Zr – 0,18; Si – 9,37; F^- – 190,6; H^+ – 21,4; SO_4^{2-} – 340; плотность раствора ρ = 1,395 г/л. Раствор данного состава использовался для изучения экстракционного разделения ниобия и тантала.

Для переработки полученного раствора была выбрана схема с коллективной экстракцией ниобия и тантала, промывкой насыщенного экстракта и последующим разделением элементов на стадии селективной реэкстракции, в качестве экстрагента использовался октанол-1 [1]. Испытания этого, взятого за основу технологического процесса проводились в непрерывном режиме на лабораторном

47-ступенчатом экстракционном каскаде типа смеситель-отстойник. Отрабатывались режимы экстракции, промывки и реэкстракции ниобия и тантала с целью получения реэкстракта ниобия, удовлетворяющего требованиям производства оксида ниобия чистотой не менее 99,8%. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что процесс экстракции идет эффективно на 10-12 ступенях. Установлено, что для стадии промывки насыщенного экстракта достаточно 5-6 ступеней, для селективной реэкстрации ниобия – 18 ступеней, для реэкстракции тантала – 8-10 ступеней. В оптимальных условиях экстракционного процесса содержание целевых компонентов в реэкстракте ниобия составляло: Nb_2O_5 – 70-75 г/л, Ta_2O_5 – <0,1 г/л. Потери целевых компонентов с рафинатом не превышали 0,1 %. После осаждения в форме гидроксидов, промывки, сушки и прокалки получена опытная партия оксида ниобия чистотой не менее 99,8%. В использованном экстракционном процессе образуется реэкстракт тантала следующего состава: Ta_2O_5 – <15-25 г/л, Nb_2O_5 – 0,1-0,3 г/л. Данный раствор, содержащий тантал в форме фтортанталовой кислоты, подвергали дальнейшей экстракционной очистке для получения оксида тантала чистотой не менее 99,99% с использованием октанола-1 в качестве экстрагента по разработанной нами ранее технологии [2].

Планируемый уровень производства составляет 2300 тонн оксида ниобия и 150 тонн оксида тантала в год, т.е. Зашихинское месторождение позволит в короткие сроки решить вопрос производства тантала и ниобия в стране. Основное количество пентаоксида ниобия предназначается для получения ферониобия, направляемого на производство хладостойких труб большого диаметра. Использование существующей инфраструктуры на базе предприятий Группы ЧТПЗ может существенно снизить стоимостные и временные затраты на создание производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бакланова И.В., Майоров В.Г., Копков В.К., и др.* // Химическая технология. 2001. №2. С.28-32.

2. *Нечаев А.В.* Инновационная технология магнийтермического получения высокочистого металлического тантала: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.17.02) / Нечаев Андрей Валерьевич; СПбГТУ (ТУ). – Санкт-Петербург, 2011. – 19 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В ХРОМОНИКЕЛЬМАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ

Смирнов Л.А.[а], Ровнушкин В.А.[а], Шульмин Д.С.[а], Орыщенко А.С.[б], Калинин Г.Ю.[б], Милюц В.Г.[б]

ИМЕТ УрО РАН, [а]ОАО «Уральский институт металлов», 620062, Россия, Екатеринбург, ул. Гагарина, д. 14, e-mail: uim@ural.ru

[б]ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 191015, Россия, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 19

Ключевые слова: хромоникельмарганцовистая сталь, азот, растворимость, температура.

Высокоазотистые аустенитные стали находят все более широкое применение. Развитие технологии и оборудования внепечной обработки позволяет вводить значительную часть азота непосредственно вдуванием газа в расплав.

Исследовали изменение концентрации азота в низкоазотистой (0,05%) и азотистой (0,42%) стали марки 04Х20Н6Г11М2ФБ при выдержке расплавов при температурах 1450, 1500, 1550, 1600°С в печи с угольным нагревателем, защищенном корундовым чехлом, в атмосфере азота, подаваемом в тигель с расплавом (5-6 л/мин). Масса металла в опытах составляла 150 г. После расплавления образцов и кратковременной выдержки отбирали пробы металла для анализа на азот с интервалом 7,5⋯15 мин.

Было проведено три серии плавок:

I – выдержка азотистой стали в атмосфере азота при заданных температурах;

II – выдержка азотистой стали в атмосфере азота при ступенчатом нагреве;

III – выдержка низкоазотистой стали в атмосфере азота при заданных температурах;

При выдержке азотистого металла при t=1450°С содержание азота меняется мало (рис. 1), а при более высоких температурах происходит снижение азота в стали. При ступенчатом нагреве с выдержкой в течение 30 мин. при заданной температуре (рис. 2) результаты оказались несколько ниже, чем на отдельных плавках, что, по-видимому связано с частичным испарением марганца. При насыщении стали азотом из газовой фазы скорость процесса возрастает

с увеличением температуры (рис. 3). Конечные результаты близки к полученным в 1 и 2 сериях опытов.

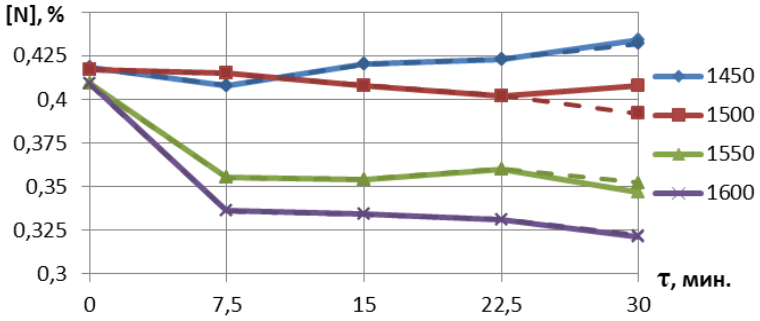


Рис. 1. Динамика изменения содержания азота в азотистой стали

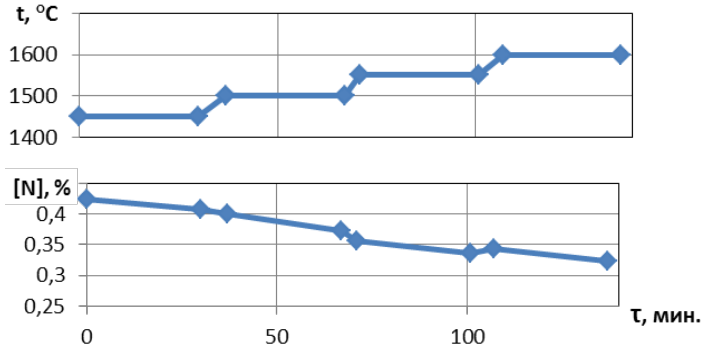


Рис. 2. Динамика изменения содержания азота при ступенчатом нагреве

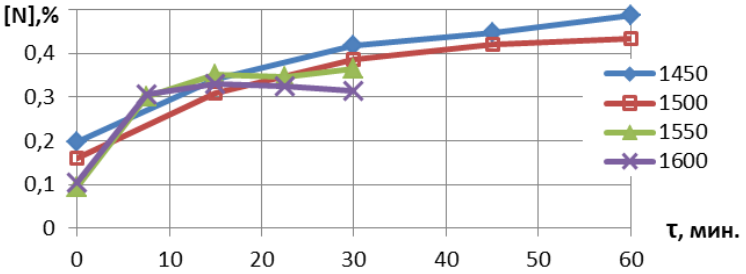


Рис. 3. Динамика изменения содержания азота при нагреве низкоазотистой стали

Сравнение экспериментальных результатов и расчетов по термодинамическим данным растворимости азота в зависимости от температуры приведено в таблице.

Таблица. Растворимость азота в расплаве исследуемой стали в зависимости от температуры при P_{N2} – 1 ат., мас,%

t°C	I	II	III	Расчет CALHAD -методом
1450	0,43	0,42	0,45-0,49*)	0,38
1500	0,39-0,41	0,41	0,42	0,36
1550	0,35	0,33	0,36	0,32
1600	0,32	0,32	0,32	0,30

*) при длительной выдержке возможно образование нитридных группировок в металле и повышенное содержание азота.

Экспериментальные данные выше, чем полученные CALHAD методом. Экстраполяция опытных результатов на температуру ликвидус стали (~1385°C) дает значение растворимости 0,49 мас,%, что близко к предельной растворимости азота при кристаллизации 0,47 мас.%, определенной по данным [1].

Таким образом, подтверждено снижение растворимости азота в хромоникелевомарганцовистых сталях с повышением температуры. Установлены равновесные содержания азота в зависимости от температуры для расплава стали 04Х20Н6Г11М2АФБ. Рекомендуется азотирование высоколегированных Cr-Ni-Mn сталей осуществлять при минимально технологически возможной температуре. В связи с высокими скоростями насыщения металла азотом из газовой фазы (рис. 3) целесообразно исследование технологии азотирования стали продувкой азотом при высокой температуре до 0,2⋯0,3 мас,%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Блинов В.М., Банных О.А., Костина М.В.* и др./О влиянии легирования на предельную растворимость азота в коррозионно-стойких низкоуглеродистых сплавах Fe-Cr-Mn-Ni-Mo. Металлы, №4. 2004. С. 42-49.

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СВАРОЧНОЙ ВАННЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ТУГОПЛАВКИХ КОМПОНЕНТОВ

Соколов Г.Н., Антонов А.А., Лысак В.И., Артемьев А.А, Зорин И.В., Дубцов Ю.Н., Литвиненко-Арьков В.Б.

Волгоградский государственный технический университет, Россия, 400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28, e-mail: Alantant@mail.ru

Ключевые слова: тугоплавкие химические соединения, экзогенный модификатор, центры кристаллизации.

Ультрадисперсные тугоплавкие компоненты (УДК) применяют с целью управления формированием структуры и свойствами наплавленного металла. Однако в процессах наплавки, характеризующихся мощным тепловым и динамическим воздействием источников тепла на металлический расплав, достаточно сложно управлять переходом УДК в наплавленный металл, что обусловливает актуальность исследований в области легирования тугоплавкими частицами термо- и износостойких сплавов.

Цель исследования – выявить механизм формирования под влиянием УДК центров кристаллизации термо- и износостойкого наплавленного металла.

В качестве УДК использовали смесь нано- и микроразмерного порошков нитрида TiN с размерами частиц от 50 нм до 50 мкм. Микроразмерные частицы в этой смеси образуют конгломераты с наночастицами, обладающими повышенной поверхностной энергией, что способствует однородному их распределению в модификаторе, вводимом в наплавочный материал. В качестве вещества-протектора и связующего для частиц TiN применяли шлак системы NaF-$BaCl_2$-CaF_2. Также использовали УДК в составе никелевых микрогранул размером до 50 мкм, в которые внедрены частицы TiCN размерами 80…100 нм. УДК вводили в состав наполнителя порошковой проволоки диаметром 3 мм. Образцы наплавленного металла типа 400Х12М2НТР и 09Х15Н4АМ3Т изготавливали с использованием процессов дуговой наплавки порошковыми проволоками в среде аргона.

Металлографическими исследованиями термостойкого наплавленного металла 09Х15Н4АМ3Т выявлено, что при его легирова-

нии карбонитридом TiCN более чем в два раза уменьшается размер зерен металла. Произошло перераспределение легирующих элементов в дендритах γ-твердого раствора с образованием в них однородно расположенных включений низкоуглеродистого мартенсита. В осевых объемах дендритов сформировались дисперсные (0,5…1,5 мкм) частицы интерметаллических соединений, состоящие из наиболее тугоплавких элементов в системе. Они имеют форму сфер, окруженных переходной зоной, в сечениях которых обнаружен многочисленные частицы TiCN размером 5…20 нм. Такие структурно-фазовые превращения обусловили двукратное увеличение сопротивления наплавленного металла деформации при температурах до 900°С.

Исследованиями износостойкого наплавленного металла 400Х12М2НТР, легированного нитридом TiN, установлено, что под воздействием частиц TiN происходит диспергирование эвтектики, состоящей из карбоборидов $(Fe,Cr)_7(C,B)_3$, и возрастает количество мелких (1…4 мкм) карбидов $(Ti,Mo)C_{1-x}$. В центрах сечений этих карбидов расположены включения размером 0,3…2 мкм округлой и кубической формы, которые содержат повышенное количество титана и азот, причем округлые включения окружены видимой переходной зоной шириной до 150 нм. По всей вероятности, частично растворившиеся и перешедшие из модификатора в металлический расплав частицы TiN округлой формы, а также выделившиеся из него частицы TiN кубической формы становятся центрами кристаллизации карбидов $(Ti,Mo)C_{1-x}$. Изменение структуры металла способствовало повышению его твердости на 8% и износостойкости при температуре 500°С на 12%.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что влияние УДК на зарождение центров кристаллизации в легированном металлическом расплаве различное. Механизм формирования центров кристаллизации в виде отдельной, относительно крупной, тугоплавкой частицы реализуется в наплавленном сплаве 400Х13М2Т2НР. Механизм, раскрывающий влияние группировки частиц размером менее 100 нм, можно рассмотреть на примере сплава 09Х15Н4АМ3Т.

Предложена феноменологическая модель, базирующейся на экспериментальных данных, которые подтверждают факт зарожде-

ния в легированном металлическом расплаве центров кристаллизации, формирующихся на кластерах наночастиц тугоплавких химических соединений.

В процессе плавления электродного материала на стадии зарождения и роста металлических капель наночастицы как в составе носителя, так и в свободном виде переходят в перегретый металлический расплав, а также в шлаковую фазу. При кратковременном пребывании в каплях в результате металлургической обработки в металле уменьшается содержание газов, вносимых вместе с наночастицами, их поверхности активируются, и возможна частичная диссоциация наиболее мелкой фракции.

Переходя в металл сварочной ванны, наночастицы абсорбируют на своей поверхности, содержащиеся в нем поверхностно активные элементы, такие как кислород и сера. Под влиянием циркуляционного течения сформированные комплексы «наночастица – поверхностно активное вещество» однородно распределяются в металлическом расплаве, образуя с ним суспензию.

В охлажденном слое металлического расплава комплексы формируются в кластеры, к которым диффундируют атомы наиболее тугоплавких легирующих элементов, что приводит к образованию субмикроразмерных выделений, которые служат центрами для зарождения кристаллитов, способствуя экзогенному модифицированию наплавленного металла.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-08-01276 и 16-38-00764, а также гранта Президента РФ № МК-4713.2016.8.

АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС НА ПЛАТИНЕ В РАСПЛАВЕ KF-NAF-ALF$_3$-AL$_2$O$_3$

Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург, ул.Академическая, 20, e-mail: suzdaltsev_av@mail.ru

Ключевые слова: электролиз алюминия, инертный анод, расплав.

В настоящее время продолжаются исследования, направленные на разработку нового способа производства алюминия электролизом расплава KF-NaF-AlF$_3$-Al$_2$O$_3$ при 750–850 °С с использованием кислород-выделяющих анодов [1–3]. Помимо состава и способа изготовления таких анодов необходимы данные о механизме и кинетике выделения кислорода на них. Это поможет подобрать оптимальные параметры стабильного электролиза.

В данной работе методами стационарной поляризации, вольтамперометрии и хронопотенциометрии исследованы основные физико-химические закономерности анодного выделения кислорода на платине в расплаве KF-NaF-AlF$_3$-Al$_2$O$_3$ при 750 °С.

Несмотря на то, что платина была выбрана в качестве наиболее коррозионностойкого материала, результаты экспериментов (Рис. 1) указывают на то, что механизмы анодного процесса на платине и метал-оксидных электродах схожи. А именно, при низких плотностях тока происходит электрохимическое окисление материала анода. В случае с платиновым анодом это проявляется в дополнительном пике на вольтамперограммах и перегибе на хронопотенциограммах.

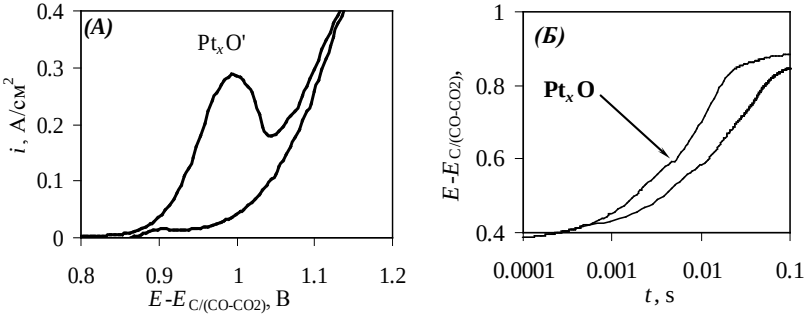


Рис.1. Вольтамперограмма (*А*) и хронопотенциограммы (*Б*), полученные на платине в расплаве KF-NaF-AlF$_3$-Al$_2$O$_3$.

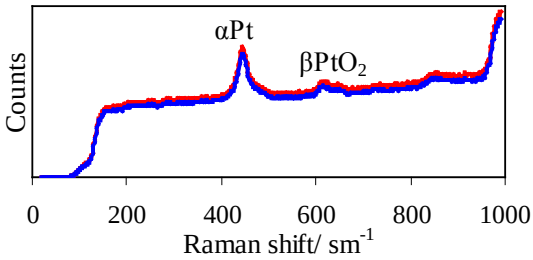


Рис.2. Рентгенограмма продуктов анодного окисления платины при электролизе расплава $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ при 750 °С.

При этом важной особенностью процесса на платине является частичное химическое разложение образовавшихся оксидов при исследуемой температуре [4], которое может оказывать влияние на величину анодной поляризации.

Окисление платины подтверждается также прямым рентгенофазовым анализом (Рис. 2) продуктов анодного окисления платины при гальваностатическом электролизе (анодная плотность тока – 10 мА/см^2) расплава $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$ при 750 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A., Krumdick G.K., Pomykala Jr. J.A. Light Metals, 2004, pp. 321-326.

2. Helle S., Pedron M., Assouli B., Davis B., Guay D., Roue L. Corrosion Science, 2010, 52, pp. 3348-3355.

3. Khramov A.P., Kovrov V.A., Zaikov Yu.P., Chumarev V.M. Corrosion Science, 2013, 70, pp. 194-202.

4. *Ливингстон С.* Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины // Пер. с англ., М.: Мир, 1978. – 368 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА МЕТАЛЛА НА СОДЕРЖАНИЕ «ЭФФЕКТИВНОГО» БОРА В СТАЛИ

Танклевская Н.М., Михайлов Г.Г.

Южно-Уральский государственный университет
Челябинск, 454080, пр. им. В.И. Ленина, 76
e-mail: tanklevskayanm@gmail.com

Ключевые слова: борсодержащая сталь, термодинамика, несвязанный азот, нитриды бора.

В решении проблемы разработки ресурсосберегающих технологий при одновременном повышении качества сталей ведущая роль принадлежит микролегированным, в том числе борсодержащим сталям. Микродобавки бора позволяют экономить такие остродефицитные легирующие элементы как никель, хром и марганец не снижая качества стали. При этом бор должен присутствовать в металлическом растворе в несвязанном состоянии.

В данной работе выполнен термодинамический анализ фазовых равновесий, реализующихся в жидком и кристаллизующемся металле системы Fe–Mn–Cr–Si–Al–Ti–Ni–V–Mo–B–S–P–C–N–O, близком по составу стали 38ХФМ. Методика расчета и исходные данные приведены в работах [1,2]. Содержание компонентов фиксировали на уровне химического состава данной стали: Mn]=0.7; [Cr]=0.9; [Si]=0,3; [Al]=0.03; [Ti]=0.04; [Ni]=0.15; [Mo]=0.4; [V]=0.0075; [B]=0.003; [S]=0.025; [P]=0.01; [C]=0.38; [N]=0.008 мас. %.

Расчеты показали, что в равновесии с жидким металлом данного состава при температуре 1848 К находится корунд (Al_2O_3). Охлаждение металлического расплава и начало кристаллизации также сопровождается образованием включений корунда.

Проведенные балансовые расчеты показали, что состав включений, образующихся при охлаждении металлического расплава соответствует практически чистому корунду (Al_2O_3).

После начала кристаллизации образование данных включений продолжается до тех пор, пока доля затвердевшего металла не достигнет 38 %. Дальнейшая кристаллизация металла сопровождается выделением включений оксикарбонитридов титана |TiO, TiC, TiN| переменного состава. Расчеты показали, что их состав меняется в

пределах от 8,04 TiO; 2,57 TiC, 89,39 TiN (в мол. %) до чистого карбонитрида нитрида титана.

В конце кристаллизации содержание карбида титана составляет 11,55; а нитрида титана 89,45 мол. %. Заканчивается кристаллизация образованием большого количества сульфидов марганца с примесью сульфидов железа (содержание FeS не превышает 5 мол. %).

На рисунке приведено расчетное количество включений, образующихся при охлаждении и кристаллизации 1 тонны жидкого металла рассматриваемого состава в зависимости доли затвердевшего металла.

Результаты расчета показали, что в случае снижения концентрации титана в жидком металле оксикарбонитриды титана начинают образоваться позже и масса их значительно меньше. Это приводит к росту концентрации несвязанного азота в затвердевшем металле (0,005 мас. % при [Ti] = 0,02 мас. % против 0,0024 мас. % в базовом варианте).

Снижение концентрации алюминия до 0,01 мас. % также приводит к небольшому росту концентрации несвязанного азота в затвердевшем металле (0,0026 мас. % против 0,0024 мас. % в базовом варианте) за счет снижения доли TiN в равновесном оксикарбонитридном растворе титана за счет роста содержания TiO.

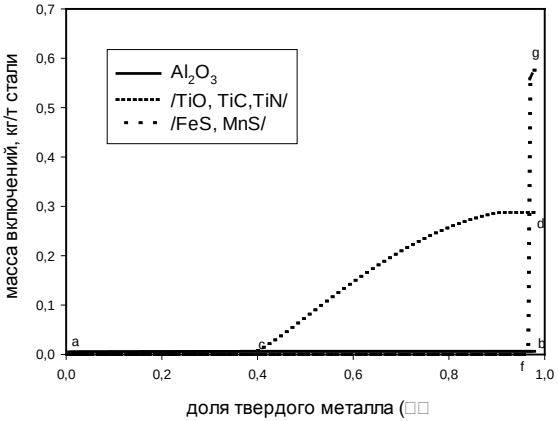


Рис. Количество включений, образующихся при охлаждении и кристаллизации металла в зависимости от доли твердого металла

Расчеты показали, что нитриды бора на момент окончания кристаллизации жидкого металла, соответствующего марочному составу стали 38ХФР, не образуются. Однако повышенное содержание свободного азота способно снижать концентрацию «эффективного» бора в готовой стали за счет образования нитридов бора в твердом металле.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Танклевская Н.М., Михайлов Г.Г.* Фазовые равновесия в кристаллизующихся расплавах системы Fe-Ti-Cr-Mn-Si-Al-C-N-O // Журнал физической химии. 2006. Т. 8. N 11. С. 2087-2091 .

2. *Tanklevskaya N.M., Maznichevsky A.N.* Thermodynamics of components interaction in crystallizing low-alloy boron steel melt. [Электронный ресурс] // International Conference on Industrial Engineering (ICIE-2015) (Chelyabinsk October 2015 г.) URL: http://www.icie-rus.org/issues/ICIE-2015MSF.pdf.

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТВЕРДЫХ СПЛАВАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ ПОРОШКОВ КАРБИДА ХРОМА С ТИТАНОМ

Харламов В.О., Крохалев А.В., Тупицин М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И.

Волгоградский государственный технический университет, 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, e-mail: harlamov_vo@mail.ru

Ключевые слова: карбид хрома, титан, взрывное прессование, фазовый состав.

Фазовый состав твердых сплавов системы Cr_3C_2-Ti, полученных взрывным прессованием порошков на стальном основании на режимах, обеспечивающих разогрев порошковой смеси в ударных волнах до (0,35…0,4)$T_{пл}$ карбида хрома, соответствует составу исходных компонентов порошковой смеси.

При повышении интенсивности взрывного нагружения наблюдаются межфазные взаимодействия между компонентами твердого сплава, сопровождающееся образованием жидкой фазы и ускорением диффузии, в результате чего исходные структурные составляющие исчезают и появляются новые, что приводит к переходу сплава в равновесное состояние : при содержании титана, равном 40 вес.%, основной карбидной фазой становится карбид титана, а металлической связкой – твердый раствор на основе хрома.

Термическая обработка вызывает межфазное взаимодействие, проходящее только в твердой фазе и связанное с диффузией углерода из частиц карбида хрома в титановую матрицу, ведущей к образованию на месте исходных компонентов слоев карбида титана TiC и обедненных углеродом карбидов хрома Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$.

Работа выполнена при финансировании гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-4189.2015.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

Цыганкова Д.В., Костина М.В., Блинов В.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук,
Россия, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: ts_dari@mail.ru

Ключевые слова: аустенит, фазовый состав, термодинамические расчеты, термообработка, частицы.

Теоретически моделировали и экспериментально изучали структуру и фазовый состав сталей 01Х15Н22АГ2В4ТЮ и 02Х18Н12АГ11МФБ (табл. 1), перспективных для теплоэнергетики в качестве материалов, с рекомендуемой температурой службы 680°С.

Термодинамические расчеты фазового состава при 680°С сталей 01Х15Н22АГ2В4ТЮ и 02Х18Н12АГ11МФБ осуществляли методом Thermo-Calc TCW 5.0 (база данных TCFE 6.0).

Сталь 01Х15Н22АГ2В4ТЮ. При 680 °С могут присутствовать: карбонитриды типа МеХ (ГЦК) на основе титана (Ti(C,N)); фаза Лавеса; интерметаллид типа Ni_3Ti; σ-фаза. Повышение содержания Mn свыше 1% приводит к образованию и увеличению количества σ-фазы. Никель подавляет образование σ-фазы до 0 об.% только при концентрации ~24%Ni. При содержании Cr более 15 мас.% наблюдается: снижение объемной доли фаз Лавеса с 4 до 1,5 об.%; образование σ-фазы и рост её объемной доли.

Таблица 1. Химический состав сталей, масс.%

Состав	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Mo	Cu	Al	W	V	Nb	N
0.02C-15Cr-23Ni-4W-1.5Mn-1.15Ti-1.15Al-0.08N-(ост. Fe)													
заданный	<0,03	<0,4	1,0 - 2,0	14,0 - 16,0	22,0- 24,0	0,9- 1,4	-	-	0,8- 1,5	3,5- 4,5	-	-	0,05-0,10
полученный	0,011	0,05	1,58	15,4	22,5	1,5	-	-	1,42	4,0	-	-	0,017
0.03C-17Cr-12Mn-11Ni-1.55Mo-1.35V-0.08Nb-0.4N-(ост. Fe)													
заданный	<0,05	<0,4	11,0- 13,0	16,0- 18,0	10,0- 12,0	-	1,3- 1,8	-	-	-	1,1- 1,6	0,05- 0,10	0,35-0,45
полученный	0,02	0,07	11,3	17,9	11,9	-	1,41	-	-	-	1,50	0,10	0,34

В зависимости от содержания W в стали могут присутствовать: нитриды титана, фаза Лавеса, интерметаллид типа Ni_3Ti. Легирование Al (от 0 до 1,6%) снижает объёмную долю интерметаллидов типа Ni_3Ti с 2% до 0,5 об.%, уменьшает объемную долю σ-фазы с 2% до 0% (при 1,4% Al) и увеличивает объемную доли фаз Лавеса с 3,2 до 3,8%, количество карбонитридов типа MeX (ГЦК) на основе титана остается неизменным (0,7%). Добавление ~0,4 мас.% Ti приводит к уменьшению объемной доли нитридов алюминия AlN и карбидов типа $M_{23}C_6$ до 0. Начиная с 0,9% Ti, в стали образуется Ni_3Ti, начиная с 1% Ti – выделяется дополнительно σ-фаза; количество этих фаз растет с увеличением концентрации Ti. Легирование этой стали азотом до 0,1-0,15% эффективно подавляет образование Ni_3Ti и σ-фазы (вплоть до 0 об.%). Углерод также подавляет образование σ-фазы в этой стали, однако он способствует выделению частиц $M_{23}C_6$.

Сталь 02Х18Н12АГ11МФБ. При 680°С в аустените этой стали по расчетам могут присутствовать частицы z-фазы (образующейся преимущественно из карбонитридов типа MeX на основе V и Nb в процессе длительных изотермических выдержек), карбиды типа $M_{23}C_6$ и нитриды хрома, выделения σ-фазы. Поскольку Ni заметно подавляет образование σ-фазы в этой стали, а Mn и V, напротив, способствуют её образованию, варьирование содержания Ni Mn и V может оказывать существенное влияние на содержание этой фазы. При этом Ni и Mn не оказывают влияния на содержание остальных избыточных фаз. Cr и Mo влияют на увеличение доли σ-фазы в меньшей степени и не влияют на количество других фаз (объемная доля z-фазы – 4,5%, карбидов $M_{23}C_6$ и нитридов хрома менее 1%). Ванадий способствует образованию z-фазы типа CrVN и увеличению её объемной доли; при этом происходит уменьшение объемной доли нитридов хрома до 0%. Его присутствие в стали желательно уменьшить с 1,4 до 0,6-0,8%. Изменение содержания Nb слабо влияет на фазовый состав. Увеличение содержания углерода в стали 02Х18Н12АГ11МФБ уменьшает объемную долю σ-фазы и увеличивает содержание карбидов $M_{23}C_6$. Увеличение содержания азота снижает объёмную долю σ-фазы, увеличивает долю z-фазы, способствует образованию и росту нитридов хрома; объемная доля карбидов $M_{23}C_6$ весьма незначительна (~0.5%).

Экспериментальное исследование фазового состава сталей 01Х15Н22АГ2В4ТЮ и 02Х18Н12АГ11МФБ*[1]. Исследовали образцы сталей, испытанных на жаропрочность при температурах 680 и 730°С и напряжениях 220, 260 и 140, 180 МПа соответственно, предварительно подвергнутых перед испытаниями на жаропрочность ковке – ТО-1, либо ковке с последующей закалкой (1150°С, 1 ч, вода) и старением (750°С, 10ч) – ТО-2. Исследование фазового состава сталей, предварительно подвергнутых ТО-2, после испытаний при t=680 °С и σ = 220 МПа, производили с использованием методики дифференциального рентгеноструктурного фазового анализа (УРС 2.0, Cr –Kα), методами световой микроскопии, СЭМ И ПЭМ.

Показано, что для обеих сталей фазовый состав головки и рабочей части образцов одинаков, однако количество выделений избыточных фаз в аустените рабочей части образцов больше, чем в металле головки образцов.

Сталь 01Х15Н22АГ2В4ТЮ. После испытаний по всем режимам, кроме 730 °С и 140 МПа, и предварительной ТО-1 в структуре стали обнаружены выделения σ-фазы (размером до 0,2×1 мкм), которые располагаются по границам зерен аустенита. Они обогащены Fe, Cr, Ni и W. После всех режимов испытаний после ТО-1 и ТО-2 присутствуют частицы TiN правильной геометрической формы, в виде полосчатых скоплений как внутри зерна, так и на границах, вдоль оси образцов, расположенных. Также выявлены наноразмерные частицы, состав которых в н.в. не идентифицирован (очевидно – предсказанные частицы карбонитридов).

После ТО-1 и испытаний при 680 °С и напряжениях 220 и 260 МПа в структуре данной стали обнаружена фаза Лавеса (типа Fe_2W) игольчатой формы. После испытаний при 730 °С и 140 и 180 МПа выделения игольчатых частиц Fe_2W, ориентированных вдоль определенных кристаллографических плоскостей аустенита, были обнаружены только в стали, испытанной при более высоком напряжении. Частицы фазы Лавеса выделяются вблизи от границ зерен. После ТО-2 и испытаний при 680 °С и 220 МПа игольчатых частиц Fe_2W обнаружено не было. Границы зерен окаймляют вы-

[1] Авторы выражают благодарность А.Е. Корнееву за проведение исследований фазового состава сталей методом рентгеноструктурного селективного анализа.

деления σ-фазы, размер которой не превышает 1×0,25 мкм. Увеличение температуры до 730°С приводит к выделению игольчатых частиц Fe_2W и укрупнению выделений σ-фазы до 1,5×1 мкм.

Сталь 02Х18Н12АГ11МФБ. Основная избыточная фаза – σ-фаза (и после ТО-1 и после ТО-2 и после всех режимов испытаний), расположенная и по границами, и в теле зерна аустенита. После ТО-1 увеличение напряжения с 220 до 260 МПа при 680 °С приводит к росту выделений σ-фазы (типа FeCr); увеличение напряжения с 140 до 180 МПа при 730 °С – к уменьшению размера выделений σ-фазы. После ТО-2 увеличение температуры испытания с 680 до 730 °С при напряжении 220 МПа приводит к снижению количества выделений σ-фазы, как по границам, так и внутри тела зерна.

После удаления частиц σ-фазы из осажденного металла выявлено присутствие частиц сложной z-фазы (V,Nb)N и и частиц карбида титана (TiN и TiC). Независимо от вида предварительной ТО частицы z-фазы расположены полосчатыми скоплениями вдоль оси растягивающих напряжений и выделяются на границах σ-фазы. После ТО-1 эти частицы имеют преимущественно вытянутую форму. После ТО-2 и испытаний при 680 °С, 220 МПа частицы (V,Nb)N имеют неправильную, немного вытянутую форму; присутствуют частицы, тяготеющие к размерам ~2.5×2.5 и 4,3×4,3 мкм. Наличие двух разновидностей частиц фазы (V,Nb)N подтверждено рентгенографически. Первая – с несколько большими параметрами решетки и точечными дифракционными пиками (что указывает на крупный размер частиц); вторая – с меньшими параметрами кристаллической решетки и меньшим размером частиц. После испытаний при 730 °С и 220 МПа основной размер частиц –~4,3×4,3 мкм. Дифракционные линии TiN – точечные, что указывает на большой размер частиц; линии TiC – диффузные, что позволяет сделать вывод о мелкодисперсности этой фазы.

Для новых аустенитных жаропрочных сталей показано соответствие экспериментально установленного фазового состава и полученного при расчетах методом Thermo-Calc. На основании расчетов будет проведена корректировка химического состава сталей.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА ОПРАВОК НА МОРФОЛОГИЮ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ОПРАВОК ПРОШИВНОГО СТАНА, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕСШОВНЫХ ТРУБ

Чубуков М.Ю., Руцкий Д.В., Зюбан Н.А.

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», 400005, г Волгоград, пр.Ленина 28, e-mail: tecmat@vstu.ru

Ключевые слова: оправка, режим термообработки, окислительный отжиг, окислительный слой, фазовый состав поверхностных слоев.

При производстве бесшовных труб основной операцией является прошивка трубной заготовки в полую гильзу. Операция прошивки производится на трубопрокатном стане, основным инструментом при получении гильзы является оправка. Вследствие вращательного и поступательного продвижения вперед заготовки оправка подвергается значительным циклическим осевым и радиальным нагрузкам. Высокая температура прошивки, а также перепад температур во время стадий прошивки и холостого хода, приводит к износу поверхности, в результате чего оправка теряет свои рабочие свойства, что приводит к износу оправок и преждевременному выходу из строя.

В работе исследованы особенности строения литой и кованной оправки и установлено, что кованная оправка обладает более благоприятной макроструктурой (отсутствие пор и несплошностей, более мелкодисперсная микроструктура) по сравнению с литой. Положительный эффект, достигаемый путем измельчения структуры во время деформации, может быть уменьшен на стадии выплавки. Кованая оправка имеет большую загрязненность неметаллическими включениями, в ее металле встречаются сложные не деформируемые включения нитрида титана и ванадия. Большая загрязненность кованой оправки неметаллическими включениями может привести к преждевременному выходу из строя оправок.

Исследование окисного слоя на электронном сканирующем микроскопе показало, что внутренний слой, прилегающий к поверхности металла имеет сталагмитообразное строение, и представляет собой оксиднометаллическую композицию, содержащую хаотично расположенные частицы из окислов железа, окислов ни-

келя и др. легирующих элементов (NiO 9,35 %, Cr_2O_3 2,9 %, V_2O_5 0,96 %), входящих в состав стали. К внутреннему прилегает наружный плотный окисный слой, граница между ними неплотная, пористая имеются места выкрашивания и отслоения наружного окисного слоя.

Используемый режим отжига, позволяет получить окисный слой толщиной не более 155 мкм и способствует образованию окисного слоя незначительной толщины с благоприятным развитием структуры внутреннего и поверхностного окисных слоев с заданными свойствами (прочное сцепление с основным слоем металла), но с малой толщиной.

Способ изготовления оправок (литье в песчано-глинистую форму или механическая обработка кованой заготовки) не влияют на толщину и состав образующихся окисных слоев при отжиге.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вавилкин. Н.М., Гончаров В.С., Бодров Д.В.* и др. Особенности износа водоохлаждемых оправок при прошивке легированных сталей // Известия вузов. Черная металлургия. 2009. №7. С. 37-40.

2. *Серин К., Пехле Х.Й.* Повышенная стойкость инструмента горячей обработки при производстве бесшовных труб // Черные металлы. 2015. №3. С. 59-67.

3. *Serin K., Pehle H.J.* Improved service life pf hot forming tools in seamless tube plants // Stahl und Elsen. 2014. Vol. 134. Issue 11. P.161-174.

4. *Чучвага А.П., Фискин Б.М., Фролочкин В.В., Баландина Л.А.* Повышение стойкости оправок стана пресс-валковой прошивки 159-426 // Сталь. 2000. №2. С. 51-51.

ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ШЛАКА СО ШЛАКОВЫХ ОТВАЛОВ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Чуманов В.И., Дильдин А.Н., Трофимов Е.А., Чуманов И.В., Сергеев Д.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), филиал в г. Златоусте
456200 Челябинская область, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16,
e-mail: andildin@mail.ru

Ключевые слова: сталеплавильные шлаки, температурный режим, технология переработки, высокотемпературное восстановление.

Наиболее востребованным направлением использования отвальных шлаков металлургического производства остается их применение при изготовлении строительных материалов. Однако использующиеся в настоящее время схемы, как правило, позволяют лишь частично решить сложную проблему утилизации шлаковых отвалов. При этом известно, что утилизация шлака может быть организована так, чтобы в результате получать не только стройматериалы, но и металл, пригодный для дальнейшей переработки и использования.

Ключевыми проблемами, стоящими перед разработчиками технологий переработки шлаков, являются определение оптимального температурного режима процесса жидкофазного восстановления и выбор типа плавильного агрегата для получения металлического продукта из восстанавливаемого шлакового материала.

Целью настоящей работы является изучение возможности и целесообразности проведения жидкофазного восстановления отвальных шлаков сталеплавильного производства Златоустовского металлургического завода в установке индукционного нагрева.

Проведённые ранее исследования процесса извлечения железа и ряда легирующих элементов (Mn, Cr, V, Ti и т.п.) из оксидной составляющей отвальных шлаков позволяют предположить, что перед проведением жидкофазной стадии процесса в ряде случаев целесообразно проведение процесса твердофазного восстановления и

следующее за этим исключение из процесса немагнитной фракции. Согласно полученным данным, этот вариант является менее энергозатратным по сравнению с процессами жидкофазного восстановления всего объёма шлака без предварительных восстановительных процедур. В то же время такой подход может приводить к существенным потерям металла с веществом, не поступающим в жидкофазную переработку.

Для создания наиболее эффективной технологической схемы восстановления металлической составляющей из отвальных шлаков ЗМЗ в рамках проведенной работы было теоретически и экспериментально изучено влияние параметров проведения этого процесса на его результаты.

Средние составы шлака с различных горизонтов отвалов Златоустовского металлургического завода, пересчитанные на простые оксиды, меняются в следующем диапазоне (мас. %): SiO_2 17,7-40,0; CaO 21,9-47,4; MgO 6,2-16,5; Al_2O_3 7,2-10,1; MnO 1,2-5,3; Cr_2O_3 1,7-11,3; TiO_2 0,3-1,5; V_2O_5 0,1-0,3; FeO 3,7-25,0 и NiO 0,1-0,4. Углерод по отношению к шлакам указанного выше состава является наиболее эффективным восстановителем.

С целью повышения производительности плавильного агрегата целесообразно использовать агрегат непрерывного или полунепрерывного типа, в котором возможно поддерживать восстановительные условия и обеспечивать полноценный контакт восстановителя со всем объемом шлакового расплава.

Данная задача может быть решена в плавильном агрегате, созданном на базе индукционной печи с графитовым тиглем, с периодическим выпуском металлического расплава, отработанного восстановленного шлака и подачей новой партии подвергающегося переработке шлакового материала. Преимуществом использования для данных целей индукционной печи с графитовым тиглем являются широкие возможности управления условиями осуществления процесса, что особенно важно учитывая большое разнообразие перерабатываемых шлаков. Интенсивное кипение образующихся расплавов создаёт оптимальные условия для восстановительных операций.

С целью отработки режимов жидкофазного восстановления обогащенных и отсепарированных отвальных шлаков в индукционной печи были проведены опытные плавки.

В процессе работы использовался как шлак (магнитная и немагнитная фракции) предварительно прошедший процедуру твердофазного восстановления, так и не прошедший эту стадию. В состав смеси помимо измельчённого шлака вводился кокс в количестве 10 мас. % от массы шлака. Выход восстановленной металлической части из шлакового расплава составил 15-20 % для предварительно отмагниченных и прошедших процедуру твердофазного восстановления шлаковых образцов. Для немагнитной части этот выход не превышает 10 % от исходной массы материала. По ходу плавки происходило интенсивное науглероживание металлического расплава. Полученный расплав по содержанию углерода (3,5-4,5 мас. %) соответствует легированному чугуну.

Анализ результатов проведённых экспериментов позволил разработать специализированный агрегат для жидкофазного восстановления шлака на базе печи СЭЛТ-ИПУ-100С/90. Индукционный нагрев позволяет обеспечить как нагрев и расплавление исходной смеси шлака и восстановителя (кокса), так и создать условия для интенсивного перемешивания и барботажа расплава во всем объеме плавильного пространства. Раздельный периодический выпуск восстановленного металлического расплава и прореагировавшего шлакового расплава с последующим добавлением исходного шлакового материала позволяют фактически вести процесс восстановления в непрерывном режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57414X0090.

К ВОПРОСУ ПОИСКА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА FE – CR – NI – TI СПЛАВОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

Чуманов И.В., Матвеева М.А., Арсентьева А.С.

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет), филиал в г. Златоусте, 456200 Челябинская область, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16, e-mail: anikeev-ml@mail.ru

Ключевые слова: коррозионостойкие сплавы, карбидная фаза, стабилизация.

Для отраслей нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности актуальна тема разработки месторождений с повышенным содержанием сероводорода в природном сырье. В сероводородной среде ускоряются процессы коррозии. Необходимы материалы с высокой стойкостью к коррозии [1, 2]. К материалу для изготовления труб и элементов запорной арматуры предъявляются совершенно особые свойства: высокая коррозионная стойкость в сероводородной среде, стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК), стабильность механических характеристик при широком интервале температур, высокие антифрикционные свойства, удовлетворительные прочностные характеристики. Для обеспечения высоких эксплуатационных свойств применяются высоколегированный короззионостойкий сортамент марок сталей. Для изготовления ответственных деталей запорной арматуры следующие марки сталей – 04Х13Н4М, 05Х13Н3МФ, 0Х23Н28М6Д3Т (ЭИ 943), 04Х25Н6М3 (ЗИ 130), 08Х17Н13М2Т (ЭИ 448). Широко применяемый метод повышения стойкости к МКК – это ввод в сталь элементов-стабилизаторов (титана, ниобия и др.), образующих с углеродом более стойкие карбиды, чем хром, и снижающих содержание углерода в аустените. Эти карбиды с трудом переходят в твердый раствор даже при высоких температурах. Количество стабилизаторов должно повышаться с ростом содержания углерода, чтобы связать весь углерод, и должно превышать его приблизительно в 5 % С [3].

Для определения минимально необходимого количества присадки стабилизатора было проведено термодинамическое модели-

рование в программной среде комплекса «FactSage» (версия 6.4) производства «Thermfact» (Канада) и «GTT Technologies» [4, 5].

Основной целью моделирования было прогнозирование такого содержания элемента-стабилизатора, которое будет гарантировать содержание углерода в растворе с основой сплава и в виде карбида элемента стабилизатора, которая так же находиться в растворе с матрицей сплава и при нагреве не выпадает во вторичную фазу, обедняя область границы зерна хромом [6]. Химические составы сплавов для моделирования представлены в таблице 1.

Анализ данных моделирования фазовых составов исследуемых сплавов представлен в таблице 2.

Таблица 1. Химический состав сплавов для моделирования

Марка сплава	Химический состав, %					
	C	Si	Mn	S	P	Ni
04Х13Н4М	0,025	0,35	1,5	0,018	0,030	4,0
05Х13Н3МФ	0,03	0,035	1,5	0,018	0,030	3,00
0Х23Н28М6Д3Т (ЭИ 943)	0,04	0,06	0,6	0,018	0,030	28
08Х17Н13М2Т (ЭИ 448)	0,1	0,7	1,8	0,015	0,030	13,0
04Х25Н6М3 (ЗИ 130)	0,04	0,35	1,5	0,018	0,030	6,00
Марка сплава	Химический состав, %					
	Cr	Mo	V	Cu	N	Zr
04Х13Н4М	13	0,50	–	–	–	–
05Х13Н3МФ	13	0,50	0,20	–	–	–
0Х23Н28М6Д3Т (ЭИ 943)	23	3,00	–	3,00	–	–
08Х17Н13М2Т (ЭИ 448)	17,0	2,5	–	–	–	–
04Х25Н6М3 (ЗИ 130)	24,5	3,00	–	–	0,15	0,05

Таблица 2. Данные моделирования о составе карбидной фазы в зависимости от содержания титана

Сплав	Содержание Ti, %				t, ºC
	Появление TiC	Совместное существование TiC + $Cr_{23}C_7$	Стабильное существование TiC	Расчётное, (5 · %C)	
04Х13Н4М	≥0,1	0,01 – 0,26	≥0,26	0,125	250
05Х13Н3МФ	≥0,08	0,08 – 0,21	≥0,21	0,15	330
0Х23Н28М6Д3	≥0,30	0,30 – 0,46	≥0,46	0,20	500
08Х17Н13М2	≥1,05	1,05 – 1,29	≥1,29	0,50	300
04Х25Н6АМ3*	≥0,01	0,01 – 0,60	≥0,60	0,20	450

* для данной марки стали фаза Ti(CN)

Так же, для некоторых сплавов нежелательно превышение содержания титана из-за образования интерметаллидных фаз и фаз Лавеса. Для сплава 04Х13Н4М образование интерметаллидных фаз начинается с концентрации титана выше ≥0,60 %; для сплавов 05Х13Н3МФ – ≥ 0,32 %, 08Х17Н13М2 – ≥ 1,29 %, 04Х25Н6АМ3 – ≥ 0,98%. Считалось, что норма титана для стабилизации хромникелевых сплавов это пятикратное содержание углерода. Расчётные данные дают более суженные пределы по необходимому количеству введённого титана. Введение необходимо достаточного количества титана так же позволить не допустить образования интерметаллидных фаз и, соответственно, снижения пластических характеристик сплавов.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы по Соглашению № 14.577.21.0185 от 27.10.2015 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0185).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кузнецов В. Ю.* Прогресс в трубном производстве // Чёрная металлургия. М.: Металлургия. 1995. № 11. С. 27.

2. Исследование сталей класса «супер-хром», предназначенных для изготовления коррозионностойких высокопрочных труб нефтяного сортамента / И. Ю. Пышминцев, С. М.Битюков, К. А. Лаев, А. Н. Борякова. Д. А. Мананников // ТРУБЫ (2009 г.): труды XVIII междунар. научн.-техн. конф. С. 64 – 66.

3. *Химушин Ф.Ф.*, Нержавеющие стали. М.: Металлургия, 1967. 800 с.

4. Bale C. W., Chartrand P., Degterov S. A., Eriksson G., Hack K., BenMahfoud R., Melançon J., Pelton A. D., Petersen S. FactSage Thermochemical Software and Databases // Calphad. 2002. Vol. 26, № 2. P. 189.

5. Bale C. W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S. A., Eriksson G., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melançon J., Pelton A. D., Robelin C., Petersen S. FactSage thermochemical software and databases – recent developments // Calphad. 2009. Vol. 33, Issue 2. P. 295.

6. Суперсплавы II: жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. Под ред. Ч.Т. Симса. Пер. с англ. В 2-х книгах. Кн. 2 / Под ред. Р.Е. Шаина. М.: Металлургия, 1995. 384 с.

СОВРЕМЕННАЯ ЖИДКОФАЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ И ШЛАМОВ

Шатохин И.М.[1], Бигеев В.А.[2], Кузьмин А.Л.[1], Боброва О.Б.[2], Писчаскина А.В.[2]

[1] НТПФ «Эталон»,
455030, Челябинская обл., г. Магнитогорск, Западное шоссе, 15,
e-mail: etalon_ntpf@mail.ru

[2] ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
455000, Челябинская обл., г. Магнитогорск, пр. Ленина,38,
e-mail: v.bigeev11@yandex.ru

Ключевые слова: утилизация, шламы и шлаки металлургического производства.

Актуальность утилизации отходов черной и цветной металлургии безусловна. При этом существующие и предлагаемые способы не обеспечивают в полной мере решение существующих проблем. Особые трудности имеются при переработке шламов и пылей, уловленных в доменном и сталеплавильном производствах. Во-первых, в них имеется значительное содержание цинка (от 0,8 до 10% и более), что серьезно затрудняет утилизацию этих материалов в доменных печах. Во-вторых, шламы и пыли плохо окусковываются и при дальнейшей переработке активно разрушаются, особенно в восстановительных условиях.

В данном направлении предлагается совместная комплексная утилизация шлаков и шламов доменного и сталеплавильного производств. Здесь можно выделить два принципиальных момента:

– Во-первых, используется физическое тепло доменных или конвертерных шлаков. Это позволяет в полтора-два раза уменьшить общий расход условного топлива.

– Во-вторых, основные химические реакции и тепловые процессы осуществляются в оригинальных погружных реакторах с внутреннем разряжением. Таким образом обеспечивается слой вспененного шлака, эффективно ассимилирующий пылевидные частицы шламовой моношихты. Кроме того, создаются благоприятные условия для испарения восстановленного цинка, сдвигается равновесие соответствующей реакции.

Совместными усилиями с НТПФ «Эталон» в лаборатории кафедры металлургии черных металлов ФГБОУ «МГТУ им. Г.И.Носова» была создана экспериментальная установка для проверки принципиальных основ технологии. Испытания переработки доменных шлака и шлама показали, что:

1. Шлаковая пена в разряженном пространстве (остаточное давление 0,1-0,9 Мпа) успешно ассимилирует пылевидные материалы.

2. Восстановленное железо быстро науглероживается (до 4,5-5,1% углерода) и застывает в шлаковой ванне в виде сферических корольков диаметром до 30 мм.

3. Содержание серы в металле находится на удовлетворительном уровне 0,027-0,031%.

4. Оксидный магнитный продукт содержит 64,3-73,5% железа и менее 0,1% цинка.

5. Содержание цинка в уловленном на опытной установке шламе составляет 35- 42%.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ AL-CR-NI

Шморгун В.Г., Богданов А.И., Таубе А.О., Серов А.Г.

Волгоградский государственный технический университет,
Россия, 400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28, e-mail: mv@vstu.ru

Ключевые слова: теплопроводность, слоистый интерметаллидный композит, диффузионная зона.

Сваренный взрывом на оптимальных режимах композит Х20Н80 + АД1, не содержащий на границе соединения непроваров или участков оплавленного металла, правомерно рассматривать как четырехслойный композит, состоящий из двух слоев свариваемых металлов и двух зон механического упрочнения. Рекристаллизационный отжиг биметалла приводит к исчезновению зон механического упрочнения, но вызывает появление на границе соединения диффузионной зоны. Для расчета теплопроводности слоистого металлического или металло-интерметаллидного композита допустимо использовать правило смеси [1]:

$$\lambda_{СКМ} = \frac{\delta_1 + \delta_2 + ... + \delta_n}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + ... + \frac{\delta_n}{\lambda_n}}. \qquad (1).$$

Результаты измерений теплопроводности исследуемого композита и рассчитанный по формуле (1) коэффициент теплопроводности образовавшейся при 630°С диффузионной зоны представлены на рис.1,*б*.

Из рис. 1,*б* видно, что после сварки взрывом между расчетным (3) и экспериментальным (4) значением теплопроводности композита существует заметная разница.

Ионная полировка (рис.1,*а*) исследуемой области зоны соединения АД1 – Х20Н80 выявила около участков оплавленного металла (область 1, рис.1,*а*) и в приграничных слоях алюминия (область 2, рис.1,*а*) поры, не обнаруживаемые при использовании стандартных методов приготовления микрошлифов (механическом шлифовании, полировке и травлении). Формирующаяся и растущая при нагреве диффузионная зона только видоизменяет поры путем их деформации и перекрытия (рис. 2). Некоторые поры могут увеличиваться или срастаться.

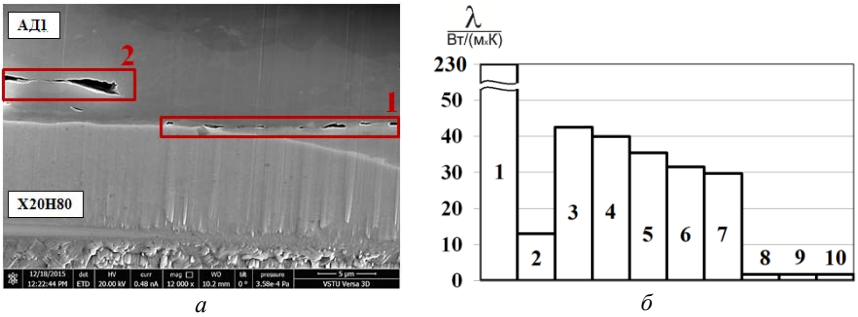


Рис. 1. Микроструктура (*а*) (х12000) и теплопроводность КМ АД1+Х20Н80 и его составляющих (*б*):

1 – алюминий, *2* – Х20Н80, *3* – СКМ, расчет по формуле (4), *4-7* – КМ после сварки взрывом и после отжига при 630ºС 1,5,10 часов, *8-10* диффузионная зона после отжига 630°С, 1,5,10 часов

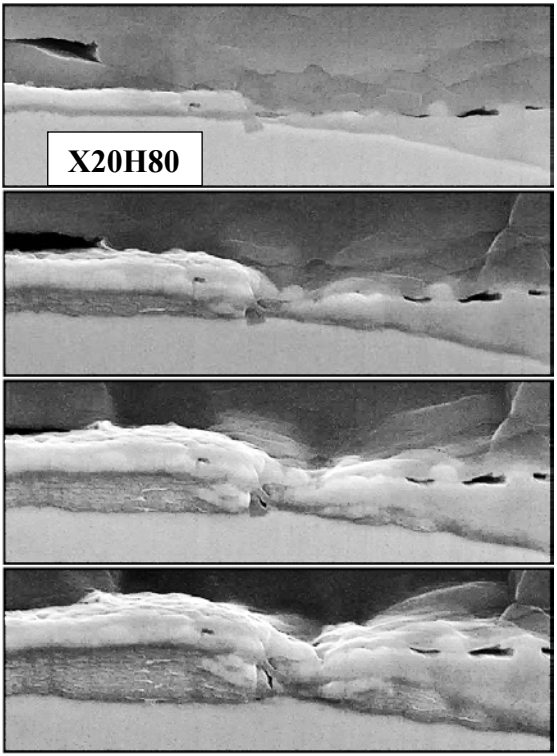


Рис. 2. СЭМ-изображения роста ДЗ при температуре 630ºС

Наличие на границе соединения Х20Н80 + АД1 микропор приводит к меньшим экспериментальным значениям теплопроводности в сравнении с расчетными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование теплофизических свойств слоистого интерметаллидного композита системы Al-Ni / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, А.И. Богданов, Д.В. Проничев, О.В. Слаутин // Изв. ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 5 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – № 5. – С. 22-26.

ПРОЦЕССЫ ТВЕРДОФАЗНОГО ФОРМИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМ Al-Ni И Al-Ni-Cr

Шморгун В.Г., Богданов А.И., Таубе А.О., Серов А.Г., Маслова А.С.

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, пр-т Ленина, 28, e-mail: mv@vstu.ru

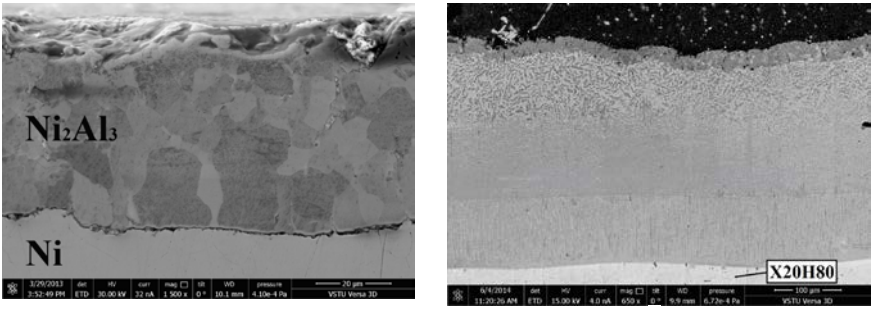
Ключевые слова: алюминиды никеля, слоистые покрытия, диффузия, жаростойкость.

Необходимость повышения эксплуатационной надежности и срока службы высокотехнологичных изделий авиационного, энергетического, химического машиностроения, работающих в экстремальных условиях – при высоких и сверхвысоких температурах в агрессивных средах и при эрозионных воздействиях, ставит задачу разработки принципиально новых материалов. Анализ отечественных и зарубежных литературных источников показывает, что решение этой задачи ведется в двух направлениях – совершенствование имеющихся конструкционных материалов путём их легирования, оптимизации структуры, создания композиций сложного состава и формирование на поверхности материалов функциональных защитных покрытий. В последнее время наиболее интенсивно развивается второе направление [1].

Среди жаростойких покрытий, обеспечивающих защиту материалов от высокотемпературного окисления, весьма эффективными являются покрытия из алюминидов никеля, высокие защитные свойства которых основаны на способности поверхностного слоя этих покрытий окисляться с образованием защитной плёнки на основе окисла алюминия Al_2O_3. Имеющиеся в открытой технической литературе данные свидетельствуют о том, что основными методами получения покрытий из алюминидов никеля являются самораспространяющийся высокотемпературный синтез, технологии напыления, наплавки, механолегирования. Указанные технологии имеют ряд недостатков, связанных, главным образом, с их энергоемкостью и сложностью применяемого технологического оборудования.

Нами предложена технология твердофазного формирования слоистых функциональных покрытий систем Al-Ni и Al-Ni-Cr, включающая следующую последовательность операций: изготовление методом сварки взрывом биметаллической или многослой-

ной заготовки (никель (нихром) – основа); ее обработка давлением (при необходимости), позволяющая получать на основе требуемую толщину никеля (нихрома); нанесение на подслой никеля (нихрома) слоя алюминия толщиной, достаточной для его самопроизвольного отделения от диффузионной зоны при охлаждении после термообработки (диффузионного отжига); финишная термообработка, обеспечивающая формирование в результате твердофазной диффузии слоистого покрытия на основе алюминидов никеля заданной толщины и химического состава (рис. 1).



а *б*

Рис. 1. Слоистые интерметаллидные покрытия систем Al-Ni (*а*) и Al-Ni-Cr (*б*)

Основными преимуществами покрытий, полученных по предложенной нами технологии, являются: высокая прочность его сцепления с защищаемым металлом; возможность получения покрытия практически на неограниченных поверхностях; организация производства не требует дорогостоящего специализированного оборудования. В полученных слоистых покрытиях каждый отдельный слой несет определенную функциональную нагрузку: слой никеля (нихрома) предотвращает проникновение атомов алюминия в основу, а алюминиды никеля защищают основу от окисления за счет образования на их поверхности плотной оксидной пленки Al_2O_3, что обеспечивает их высокую эксплуатационную надежность.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00072 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Developments in high-temperature corrosion and protection of materials. Cambridge, England. Woodhead. 2008. 658 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ TI-CU, СФОРМИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА

Шморгун В. Г., Слаутин О.В., Евстропов Д.А., Бондаренко Ю.И.

Волгоградский государственный технический университет,
e-mail: mv@vstu.ru

Ключевые слова: медь, титан, интерметаллид, сварка взрывом, диффузионный отжиг.

Повышение износостойкости деталей из титана и его сплавов является актуальной задачей [1]. Предложенный нами технологический процесс получения износостойкого покрытия включает нанесение на титановую основу методом сварки взрывом слоя меди и формирование в результате твердофазной диффузии [2] на его поверхности интерметаллидного покрытия на основе купридов титана.

Целью настоящей работы являлось исследование фазового состава покрытия системы Ti-Cu, полученного с использованием высокоэнергетического (сварки взрывом) и термического воздействия.

В качестве исходных материалов использовали отожженные листы меди М1 и титана ВТ1-0 толщиной 5 и 4 мм соответственно. Биметаллический образец был получен методом сварки взрывом на режиме, обеспечивающем при разрывных испытаниях нормально границе соединения (трансверсальная прочность) его стабильное разрушение при напряжениях 95 – 100 МПа. Термообработку образцов проводили в печи SNOL 8,2/1100 при температуре 850°C. Исследования микроструктуры осуществляли на оптическом микроскопе Olympus BX61. Исследования химического состава диффузионной зоны (ДЗ) выполняли на сканирующем электронном микроскопе Versa 3D Dual Beam. Микротвердость структурных составляющих измеряли на микротвердомере ПМТ-3М. Послойный рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Дрон-3. Экспериментальные данные обрабатывали с использованием специализированных пакетов прикладных программ.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил установить следующее.

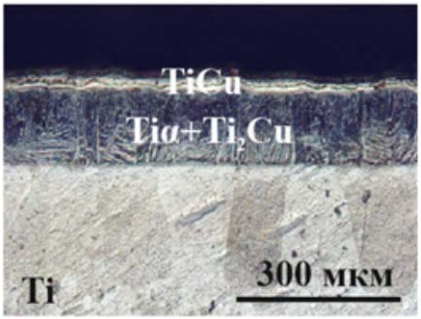


Рис. 1. Микроструктура (×100) покрытия, сформированного на поверхности титана после термообработки полученного сваркой взрывом биметалла по режиму 850°С, 60 ч + охлаждение в воде

При нагреве биметалла до 850°С на межслойной границе меди и титана образуются локальные участки ДЗ, которые с повышением времени выдержки увеличиваются в размерах. Отжиг при 10 часовой выдержке формирует сплошную многослойную ДЗ толщиной ≈ 100 мкм с фазовым составом: Tiα+Ti_2Cu, TiCu, Ti_3Cu_4 и $TiCu_4$ твердостью 3,9-4,2; 4,4-4,7; 2,6-2,8 ГПа и 1,8-2,1 ГПа соответственно. Увеличение времени выдержки до 60 часов приводит к увеличению общей толщины ДЗ (преимущественно за счет роста прослоек Tiα+Ti_2Cu и $TiCu_4$) без изменения ее структуры и фазового состава. После охлаждения в воде из-за разницы в коэффициентах термического расширения титана и меди происходит разрушение ДЗ по наиболее хрупкой интерметаллидной прослойке Ti_3Cu_4 и формирование на поверхности титана двухслойного покрытия (Tiα+Ti_2Cu и TiCu) с твердостью, плавно увеличивающейся от 3,9 до 4,7 ГПа (рис.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Морозова, Е.А.* Лазерное легирование поверхности титана медью / Е.А. Морозова, В.С. Муратов // Успехи современного естествознания №11, 2009г. – С. 71.

2. *Шморгун, В.Г.* Исследование фазового состава диффузионной зоны в композите системы медь-титан / В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, В.Н. Арисова, Д.А. Евстропов// Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 7 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – № 6 (109). – С. 32-35.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-19-00418).*

МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ ОТ ИЗНОСА ПУТЕМ СОЗДАНИЯ ИНТЕРМТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ CU-TI*

Шморгун В.Г., Слаутин О.В., Евстропов Д.А., Кулевич В.П.

Волгоградский государственный технический университет,
e-mail: mv@vstu.ru

Ключевые слова: покрытия, интерметаллиды, термообработка, диффузия.

В современной зарубежной и отечественной литературе описано несколько способов формирования на поверхности меди и ее сплавов покрытий на основе купридов титана с различной структурой и свойствами [1-6].

Диффузионная металлизация

Сущность метода формирования покрытия данным способом заключается в нанесении на поверхность медного изделия порошковой смеси NH_4Cl, Ti и Al_2O_3 в пропорции 5, 7 и 89 %, соответственно, с последующей металлизацией при температуре 800 °С в течение 6 часов. [1].

Более высокая износостойкость покрытия обусловлена [1] высокой твердостью интерметаллидных соединений $TiCu_4$, TiCu и Ti_2Cu и их низким коэффициентом трения (усредненный коэффициент трения скольжения в покрытых интерметаллидами образцах при нагрузках 30 и 60Н составлял 0,8 ÷ 0,15), а потеря веса существенно меньше.

Расслаивание является доминирующим механизмом износа образцов, полученных данным способом, а сам способ является сравнительно трудоемким и обладает низкой производительностью.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

СВС-технологию используют для нанесения тонких покрытий (5–150 мкм) на медь и сплавы на основе меди. [2,3]. Методика нанесения покрытий заключается в следующем: в качестве насыщающей среды используют смесь порошков: оксида хрома (Cr_2O_3), оксида алюминия (Al_2O_3), металлических Ti, Si, Al, хлорида аммония (NH_4Cl) и йода (I_2). Обработку проводят при температурах 800–1000 °С с небольшой изотермической выдержкой. После прохождения волны горения, часть продукта

данного процесса образует на поверхности детали покрытие в виде пленки.

Фазовый анализ образцов выявил наличие в диффузионной зоне фаз α-Ti, TiCu, Ti_2Cu_3 [3]. Микротвердость поверхностного слоя достигает значений 5664 МПа, подслоя 4518 МПа, основного металла 1127 МПа. Износостойкость покрытия, наносимого на бронзовые и латунные образцы методом СВС, в 2,5–3 раза превышает износостойкость основы.

К недостаткам метода СВС следует отнести: – требование высокой экзотермичности реакции взаимодействия исходных порошковых реагентов, для обеспечения реакции синтеза продуктов в виде явления горения; – при горении на воздухе возможен прирост веса образцов за счет окисления; – максимальная толщина защитного слоя ограничена;

Контактное плавление

Заключается в термообработке по режиму контактного плавления предварительно сваренных между собой меди и титана. Позволяет формировать покрытия твердостью 4–5 ГПа [4].

Структура и свойства покрытий определяются химическим составом взаимодействующих между собой сплавов на основе меди и титана и режимом термообработки [5]. Так, если при прочих равных условиях после реакционного взаимодействия титана ВТ1-0 с расплавом меди М1 она состоит из смеси твердого раствора титана в меди с включениями $TiCu_2$, $\beta TiCu_4$ и Ti_3Cu_4, то в композитах ВТ6+М1 и ВТ20+М1, помимо указанных выше фаз, присутствует интерметаллид $TiCu_2Al$.

Разработанный способ позволяет получать беспористые, обладающие высокой прочностью сцепления с основой покрытия различной толщины. Их испытания на абразивный износ по потере массы показали превышение износостойкости меди в 3,5 раза (рис. 11) [6].

Заключение

Достоинствами покрытий являются их относительная низкая плотность, высокая температура плавления, высокие значения твердости и низкий коэффициент трения.

Наиболее перспективным, является способ, предварительного нанесение слоя из легирующего компонента на защищаемую поверхность и последующую термообработку по режиму контактного

плавления, позволяющий получать беспористые, обладающие высокой прочностью сцепления с основой покрытия различной толщины и фазового состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bateni M.R.* The effect of novel Ti-Cu intermetallic compound coatings on tribological properties of copper/ Bateni, M.R., Szpunar, J.A., Ashrafizadeh, F., & Zandrahimi, M. //Annals. – 2003. – Т. 24. – С. 26.

2. *Середа, Б.П.* Исследование физико-механических свойств многокомпонентных защитных покрытий на медных сплавах /Середа, Б. П., Кругляк //[Electronic resource]: http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALURG_24_17.pdf (дата обращения: 09.11.2015).

3. *Середа, Б.П.* Диффузионное титанирование как метод повышения износостойкости латуни и бронзы в агрессивных средах /Середа, Б.П., Кругляк, И.В. //[Electronic resource]: http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALURG_26_14.pdf (дата обращения: 09.11.2015).

4. *Шморгун В.Г.* Формирование покрытий на основе купридов титана на поверхности меди при контактном плавлении / В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич, О.В. Слаутин, В.Н. Арисова, Д.А. Евстропов // Металлург. – 2015. – № 10. – С. 88-92.

5. *Шморгун В.Г.* Влияние легирования на кинетику формирования покрытий на основе купридов титана при контактном плавлении / В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, Д.А. Евстропов, Ю.В. Миронова, Р.Е. Новиков // Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. – Волгоград, 2015. – № 5 (160). – С. 28-32.

6. *Шморгун В.Г.* Структура и трибологические свойства покрытий на основе купридов титана / В.Г. Шморгун, А.А. Артемьев, А.А. Антонов, Д.А. Евстропов, Ю.И. Бондаренко // Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. Вып. 10. – Волгоград, 2014. – № 23 (150). – С. 30-32.

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-19-00418)*

Секция 5

Радиохимические процессы, технология радиоактивных веществ и материалов

Руководитель – академик *Мясоедов Б.Ф.*,
зам. руководителя – член-корр. *Тананаев И.Г.*,
ученый секретарь – к.х.н. *Винокуров С.Е.*

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВИДЕ НЕВОСТРЕБОВАННЫХ УРАН-ЦИРКОНИЕВЫХ ТВЭЛОВ

Алхимов Н.Б., Исаков В.П., Стефановский Д.В., Черкасов А.С.

ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»,
142100, г. Подольск, Московская область, Железнодорожная ул., д. 24,
e-mail: npo@sialuch.ru

Ключевые слова: выщелачивание урана, отходы, окисление, азотная кислота, плавиковая кислота, экстракция.

Классическим способом переработки урансодержащих циркониевых изделий является растворение U-Zr композиции в смеси азотной и плавиковой кислот в присутствии нитрата алюминия, комплексующего избыточный фтор-ион и последующей фильтрации раствора и экстракционного извлечения урана из раствора. Недостатком этого способа является необходимость перехода циркония в раствор, что обуславливает высокий расход плавиковой кислоты, необходимый для образования комплексного аниона $[ZrF_6]^{2-}$ что, в свою очередь, приводит к интенсивной коррозии дорогостоящего технологического оборудования.

Целью работы являлось снижение скорости коррозии химической аппаратуры в процессе растворения U-Zr изделий.

Для решения поставленной задачи исследован метод выщелачивания урана из отходов, основанный на различной растворимости оксидов металлов.

Существенным отличием представленного метода от классического является то, что перед операцией растворения отходы подвергали фрагментации до размера 20÷40мм, фрагменты окисляли на воздухе при температуре 1000÷1250°С в течение 8÷10 часов, а окисленные фрагменты обрабатывали 3÷6N азотной кислотой при соотношении фаз Т:Ж=1:(3÷6) в течение 4÷6 часов, при температуре 70÷90°С. Проведенная серия экспериментов, позволила установить, что указанная совокупность операций оказывается весьма эффективной при переработке отходов содержащих наряду с цирконием, так же алюминий и кремний. Высокотемпературное окисление при температуре 1000÷1250°С приводит к образованию оксидов ZrO_2, SiO_2, α-AI_2O_3 в кислотоустойчивой модификации. На-

против, уран, подвергающийся окислению в указанных условиях, сохраняет способность растворяться в азотной кислоте. Следует отметить, что конверсия металл→оксид, а также переход $UO_2 \rightarrow U_3O_8$, сопровождается возникновением внутренних напряжений (ввиду разницы фазовых объемов), что способствует дальнейшей дезинтеграции окисляемой композиции. Предварительная фрагментация отходов до размера фрагментов 20÷40 мм и дальнейшее окисление на воздухе при температуре более 1000°С, позволяет в течение 8÷10 часов полностью завершить этот процесс. Дальнейшее увеличение температуры окисления до величины более 1250°С не является целесообразным из-за образования кислотоупорных урансодержащих твердых растворов, а снижение менее 1000°С не обеспечивает полноту перехода образуемых оксидов в кислотоустойчивую модификацию. Обработка азотной кислотой, проведенная при указанных параметрах, обеспечивает полноту и селективность извлечения урана в нитратный раствор, который, после фильтрации, ввиду существенно меньшего содержания в нем циркония, алюминия и кремния, заключенных в нерастворенном остатке, может быть переработан, минуя экстракцию путем однократного пероксидного осаждения.

Данная технология обеспечивает извлечение урана более 98%. При этом нерастворенный остаток содержит менее 0,5 %масс. урана и может быть переведен в категорию низкоактивных РАО.

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ИОДА-131 ИЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

Астафуров В.И.

ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА России
123182 Москва, ул. Щукинская, 40, e-mail: vastafurov@mail.ru

Ключевые слова: облученный уран, отработавшее ядерное топливо, высокоактивный раствор, иод-131, выделение.

Выделение иода-131 из высокоактивных растворов, получаемых после растворения облученного урана и отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) выполняют с целью получения специализированных препаратов иода-131 и для осуществления аналитического контроля процесса переработки ОЯТ.

Иод-131 извлекают из высокоактивного раствора методом жидкостной экстракции. Экстрагентом иода является органический растворитель. Для количественного выделения иода-131 из раствора необходимо обеспечить полноту переведения присутствующих в растворе химических форм иода в экстрагируемую молекулярную форму.

В классических методиках анализа для этой цели проводят достаточно трудоемкие окислительно-восстановительные процессы, трудно выполнимые при операциях с высокоактивными растворами в условиях защитных камер и боксов, например: окисление иодид-ионов до I_2 нитритом натрия, восстановление иодат-ионов до I_2 гидроксиламином, окисление иодид-ионов гипохлоритом натрия до иодат-ионов с последующим восстановлением иода (V) до молекулярной формы.

Исходя из специфики задачи выделения из раствора сложного радиохимического состава малых количеств радиоактивного изотопа элемента, автором доклада было предложено использовать в качестве носителя иода-131 смесь иодида и иодата калия. Данную смесь используют в виде раствора с pH выше 8-9. Исследуемый высокоактивный раствор перед внесением в него смеси иодида и иодата калия нейтрализуют и подщелачивают. После подкисления раствора протекает быстрая окислительно-восстановительная реакция с образованием молекулярного иода:

$$IO_3^- + 6H^+ + 5I^- \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Данный методический прием использован в аналитическом контроле высокоактивных растворов [1] и в технологическом процессе [2].

Определение иода-131 в высокоактивных растворах, получаемых в процессе переработки ОЯТ.

К анализируемой пробе прибавляют гидроксид натрия до его концентрации ~1,5 моль/л, раствор смеси иодида и иодата калия с мольным отношением иодид- и иодат-ионов 5:1, выдерживают ~30 мин для изотопного перемешивания содержащихся в пробе и прибавленных изотопов иода, прибавляют раствор серной кислоты до концентрации 0,4-0,5 моль/л, экстрагируют выделившийся молекулярный иод четыреххлористым углеродом, промывают экстракт раствором серной кислоты и реэкстрагируют иод из органической фазы раствором гидроксида натрия. При необходимости, для дополнительной очистки иода-131 от примеси продуктов деления, повторяют операции его экстракции и реэкстракции. Активность иода-131 в реэкстракте измеряют гамма-спектрометрическим методом по гамма-линии с энергией 364,5 кэВ.

Для определения выхода иода-131 в измеряемый препарат реэкстракт после проведения гамма-спектрометрических измерений подкисляют и оттитровывают образовавшийся молекулярный иод раствором тиосульфата натрия. При анализе растворов различного состава с проведением двух операций экстракционной очистки выход иода-131 в реэкстракт составляет 80-95 %.

Использование смеси иодида и иодата калия в качестве носителя иода-131 обеспечивает необходимую точность анализа и снижает его трудоемкость.

Выделение иода-131 из раствора облученного урана с целью получения препаратов иода-131 для их практического использования.

Исходным объектом процесса является щелочной раствор в поглотительной ловушке, используемой для улавливания иода-131 в процессе растворения облученного урана.

Перед началом операции растворения урана в поглотительный раствор добавляют смесь иодид- и иодат-ионов в мольном отношении 5:1. После завершения операции растворения урана ловушку с

поглотительным раствором отсоединяют и переливают щелочной раствор в экстрактор.

При перемешивании нейтрализуют щелочной раствор раствором серной кислоты и прибавляют ее избыток до концентрации (0,4-0,5) моль/л.

Экстрагируют выделившийся молекулярный иод четыреххлористым углеродом. Полученный экстракт промывают раствором серной кислоты. Реэкстрагируют иод из органической фазы раствором гидроксида натрия.

Для дополнительной очистки иода-131 от продуктов деления повторяют операции его экстракции и реэкстракции.

Выход иода-131 из поглотительного щелочного раствора в реэкстракт определяют гамма-спектрометрическим методом по гамма-линии с энергией 364,5 кэВ. При проведении двух операций экстракционного выделения и очистки выход иода-131 в реэкстракт составляет ~80 %.

Полученный реэкстракт расфасовывают в стеклянные флаконы, герметично закрывают и отправляют потребителю. При необходимости, проводят изготовление сухих препаратов иода-131. Для этого погружают в реэкстракт кружки плотной двухслойной фильтровальной бумаги, пропитанные нитратом метилтриалкиламмония или нитратом аллилтриалкиламмония. Иод поглощается данным сорбентом. Кружки бумаги с поглощенным радионуклидом высушивают, помещают в стеклянные флаконы, герметично закрывают и отправляют потребителю.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Астафуров В.И., Беляев В.Д.* Экстракционно-радиометрическое определение иода-131 в высокоактивных растворах // Вторая Российская конференция по радиохимии: тезисы докладов. – Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1997. С. 310.

2. *Захаров Н.В., Астафуров В.И., Бокшиц В.Н., Поздеев В.В.* Разработка технологии выделения иода-131 из растворов облучённого урана // Седьмая Российская конференция по радиохимии: тезисы докладов. – Димитровград: ООО ВДВ «ПАК», 2012. С. 220.

ПРОГРАММНЫЙ МОДУЛЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Бочкарева А.А., Шульц О.В., Макеева И.Р., Пугачёв В.Ю., Дубосарский В.Г., Кузнецова О.В., Дарина Л.Н., Пешкичев И.В.

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина», г. Снежинск, e-mail: a.a.bochkareva@vniitf.ru

Ключевые слова: Термодинамическое моделирование, химические технологии.

В РФЯЦ-ВНИИТФ разрабатывается программный модуль, предназначенный для термодинамического моделирования высокотемпературных процессов. Основными функциями модуля являются: работа с базой термодинамических данных, расчёт термодинамических параметров отдельных реакций и расчёт химического равновесия в многокомпонентных многофазных системах.

Основой любой технологии являются сведения о равновесных составах и диаграммах состояния систем химических веществ (элементов), участвующих в физико-химических превращениях в заданных условиях. Получить такие сведения возможно двумя путями: экспериментальными методами либо с помощью термодинамического моделирования. Экспериментальные методы чрезвычайно трудоёмки и требуют больших временных затрат для их проведения и интерпретации (особенно для многокомпонентных систем). В связи с этим методы термодинамического моделирования предпочтительнее при условии контроля расчётных результатов экспериментом.

Термодинамическое моделирование опирается на справочные данные о термодинамических свойствах веществ (зависимости энергии Гиббса, теплоёмкости, энтропии, энтальпии от температуры). Для расчётов химического равновесия в многокомпонентных многофазных системах в программном модуле используются алгоритмы минимизации энергии Гиббса.

Программный модуль создан на базе среды Microsoft .NET Framework 4.0 на языке C# 4.0, использует очень быструю автономную СУБД SQLite, а также современную систему построения интерактивного пользовательского интерфейса Windows Presenta-

tion Foundation (WPF 4.0) и рассчитан на работу в операционных системах Windows XP/Vista/7/8.

Программный модуль позволяет работать с базой данных термодинамических свойств индивидуальных веществ, рассчитывать химически равновесные составы для заданных начальных условий, визуализировать и экспортировать результаты расчетов.

Пользовательский интерфейс, представленный на рисунке 1, обеспечивает простой доступ к основным функциям модуля, которые соответствуют решаемым пользователем задачам.

Рис. 1. Стартовое окно модуля термодинамического моделирования

На рисунке 2 приведен пример применения программного модуля термодинамического моделирования для расчета равновесного состава системы $2C+O_2+6H_2$ в заданном интервале температур.

Программный модуль позволяет проводить оценки исходного состава (качественного и количественного), оптимального температурного режима процесса, аппаратурного оформления (выбор материалов и размеров аппаратов) для получения продукта заданного состава, прогнозировать результаты высокотемпературных воздействий, определять возможность использования новых перспективных технологий и оценивать возможности модернизации уже используемых.

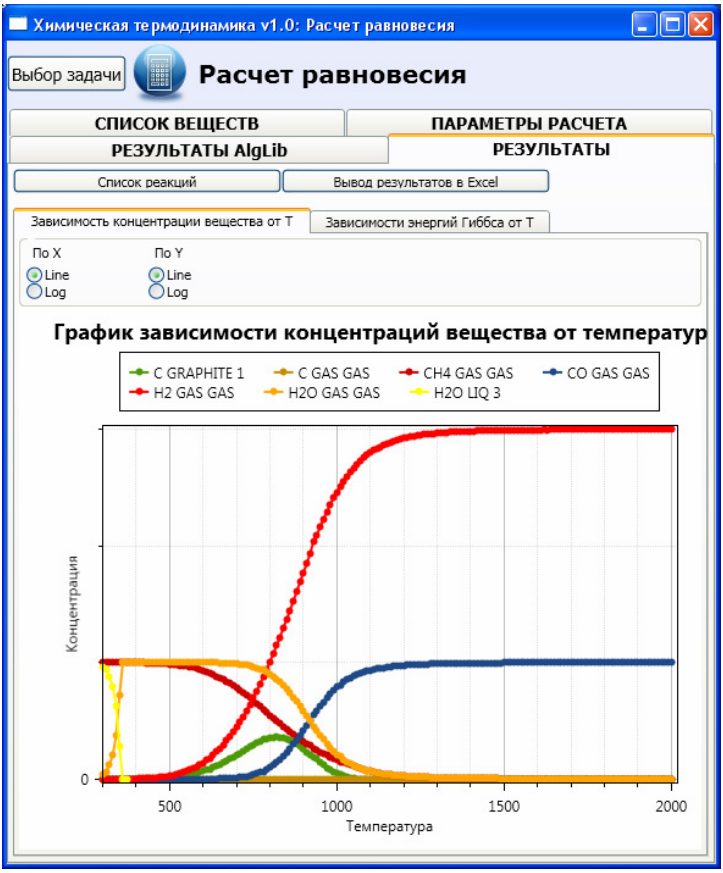


Рис. 2. Пример расчета равновесного состава системы $2C+O_2+6H_2$

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФОСФАТНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВАО И САО

Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19, e-mail: vinokurov.geokhi@gmail.com

Ключевые слова: радиоактивные отходы, иммобилизация, магний-калий-фосфатная матрица.

Деятельность предприятий ЯТЦ атомной отрасли при обращении с ОЯТ и при выводе из эксплуатации ЯРОО приводит к необходимости обращения с РАО широкой номенклатуры, содержащих актиниды и другие долгоживущие радионуклиды, чем представляют экологическую опасность для человека и окружающей среды. Дальнейшее развитие атомной энергетики страны невозможно без совершенствования методов иммобилизации РАО в оптимальных консервирующих матрицах.

Эффективное кондиционирование РАО может быть проведено при использовании матриц – аналогов фосфатных минералов, имеющих высокую физико-химическую стабильность в геологической среде и содержащих десятки массовых процентов естественных радионуклидов (уран, торий) [1,2].

Проведены научные исследования и разработки по иммобилизации щелочных ВАО из хранилищ «исторических» отходов и слабосолевых актинисодержащих САО ФГУП «ПО «Маяк» в калий-магний-фосфатных матрицах (рис. 1). К основным достоинствам полученных матриц относятся: 1) высокая гидролитическая устойчивость к выщелачиванию актинидов (индекс выщелачивания не менее 13), а также цезия, стронция и других радионуклидов отходов (табл. 1); 2) получение матриц при комнатной температуре и с использованием оборудования, используемого в технологии цементирования, что избавляет от необходимости новых конструкторских решений; 3) радиационная устойчивость к излучению и механическая прочность; 4) мобильность и возможность масштабирования метода.

Рис. 1. Магний-калий-фосфатные компаунды с имитаторами РАО ФГУП «ПО «Маяк» (объем 20 л)

Таблица 1. Индексы и скорости выщелачивания радионуклидов из магний-калий-фосфатных компаундов

Нуклиды	Индекс выщелачивания	Скорость выщелачивания, г/(см^2·сутки)
^{237}Np	12.8-13.6	$(9.4...19)\cdot10^{-7}$
^{239}Pu	13.5-14.4	$(4.1...16)\cdot10^{-7}$
^{241}Am	14.6	$3.1\cdot10^{-7}$
^{90}Sr	10.9-13.2	$(6.0...37)\cdot10^{-6}$
^{137}Cs	11.4-13.3	$(6.1...280)\cdot10^{-7}$
^{99}Tc	9.9	$1.6\cdot10^{-4}$
^{131}I	11.2	$6.8\cdot10^{-5}$
^{75}Se	9.6	$4.6\cdot10^{-4}$

Работа выполнена при поддержке РНФ (16-13-10539).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyuntchev O.M.* et al. Low-temperature immobilization of actinides and other components of high-level waste in magnesium potassium phosphate matrices // J. Nuclear Materials. 2009. Vol. 385. P. 189-192.

2. *Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.* Иммобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 3. С. 81-88.

МЕЖФАЗНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
301665 Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д.8
e-mail: Elena-Golubina@mail.ru

Ключевые слова: взвеси межфазные, накопление, редкоземельный элемент, экстракция

При контакте двух несмешивающихся жидкостей неравновесной экстракционной системы, содержащей распределяемый компонент, происходит перераспределение компонентов между фазами системы, при этом формируется динамический межфазный слой (ДМС), который представляет собой переходную область со свойствами, отличающимися от свойств фаз. В этой переходной области системы протекает множество межфазных процессов, оказывающих влияние и на термодинамику, и на кинетику экстракции. В частности, формирование сначала межфазных пленок, а затем взвесей приводит не только к снижению скорости экстракции, но и к потере извлекаемого элемента и экстракционного реагента. Поэтому поиск методов их удаления или уменьшение их накопления в экстракционных системах представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Объектами исследования настоящей работы являлись гетерогенные системы: водный раствор хлорида редкоземельного элемента (РЗЭ) (Pr(III), Nd(III), Er(III), Ho(III) или Yb(III)) pH 5,3 / Д2ЭГФК в разбавителе (гептан, толуол, тетрахлорметан).

В процессах экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) протекают химические реакции между катионом извлекаемого элемента и экстракционным реагентом. Образующиеся молекулы ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида способны не только к коагуляции, но и полимеризации, а, следовательно, формировать структуру в переходном слое экстракционной системы.

Межфазные образования наблюдаются визуально. Проявляются они по-разному. Это и конденсированные межфазные пленки, и гели, и взвеси сложной структуры. Они образуются в том случае, ко-

гда процесс экстракции сопровождается спонтанной поверхностной (межфазной) конвекцией, вызванной энергетической неоднородностью в переходном слое. Если система далека от состояния равновесия, интенсивность поверхностной конвекции велика, возможно частичное диспергирование жидкости и в материал межфазного образования могут попадать ее частицы. Заметим, что интенсивность межфазной конвекции зависит не только от абсолютных концентраций извлекаемого элемента и экстракционного реагента, но и от соотношения их концентраций, причем эта зависимость является сложной.

Реологические свойства материала межфазных образований зависят от природы извлекаемого элемента. В случае экстракции РЗЭ цериевой подгруппы он обладает эластичными свойствами, способен претерпевать значительные деформации без механического разрушения. В системах с РЗЭ иттриевой подгруппы, напротив механическая прочность невелика, материал межфазных образований претерпевает механическое повреждение. Такое различие в свойствах указывает на разный тип структур самогенерирующихся межфазных образований в этих системах.

Материал межфазных образований может быть изъят из переходного слоя, например, с помощью металлической иглы, или металлического кольца, помещаемого до контакта фаз на межфазную поверхность жидкость / воздух. Материал межфазных образований может быть нанесен на поверхность какого-либо носителя, например, стеклянной или металлической пластины, поверхность ткани. При этом можно воспользоваться методом аналогичным тому, который применяют при извлечении пленок Ленгмюра-Блоджетт.

Материал межфазных образований способен к адгезии на стенках технологического оборудования, в трубопроводах и может приводить к заметной потере извлекаемого элемента. Как показывает опыт, в ДМС может накапливаться до 30 % от первоначального количества извлекаемого элемента в экстракционной системе. Причем накопление зависит от начальной концентрации извлекаемого элемента, экстракционного реагента, pH водного раствора, природы извлекаемого элемента и разбавителя. В системах с более полярным разбавителем РЗЭ в ДМС накапливается меньше. Увеличение концентрации Д2ЭГФК в исходной органической фазе при прочих равных условиях приводит к снижению накопления Ln(III) в ДМС.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Горячев И.А., Хамдеев М.И.

Акционерное общество «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», г. Димитровград, Западное шоссе, д. 9, Ульяновская область, Россия, 433510; e-mail: gruv086@rambler.ru

Ключевые слова: Спектральный анализ, определение щелочных металлов, отработавшее ядерное топливо.

Одним из видов твёрдых высокоактивных отходов, образующихся в пирохимических процессах фракционирования отработавшего ядерного топлива, является отработавший расплав хлоридов щелочных металлов на основе 3LiCl-2KCl с накопленными продуктами деления. Данный вид отходов ввиду высокой растворимости в воде требует разработки специальных методов обращения.

Для многократной регенерации и возвращения в цикл производства отработавшего хлоридного расплава используется его очистка от продуктов деления сорбционными методами. Чтобы решить эту задачу, предложено использовать сорбент цеолит NaA отечественного производства для отделения хлоридных расплавов от щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов. В связи с этим возникает необходимость в контроле качественного и количественного состава используемого расплава на содержание Na, Cs, K, Li.

Все исследования проводились атомно-эмиссионным спектральным методом с дуговым источником спектров.

Цель: Исследование в обоснование методики определения щелочных металлов в хлоридных расплавах пирохимической переработки ОЯТ.

Задачи:

1. Исследовать влияние концентрации плава 3LiCl-2KCl на определение элементов Na, Cs.

2. Исследовать влияние концентрации буфера NaCl на определение элементов K, Li.

3. Изучить оптимальные условия и режимы определения щелочных металлов атомно-эмиссионным спектральным методом.

1. Исследование влияния концентрации плава 3LiCl-2KCl на определение элементов Na, Cs.

Первым аспектом данной работы являлось установление рабочей концентрации плава. Концентрация солевого плава в образцах варьировалась от 10 до 100 г/л, что значительно превышало содержание примесей и, соответственно, влияло на сигнал определяемых элементов за счет матричного эффекта.

Исследования проводили с использованием заранее приготовленного раствора плава 3LiCl-2KCl концентрацией 50 г/л. Приготовили серию стандартных растворов с различным содержанием плава и определяемых примесей: [Na, Cs] – 1, 3, 10 мг/л, С[плав] – 0, 0.5, 1, 3, 6, 10, 15, 20 г/л.

По полученным в ходе исследований данным было проведено сравнение зависимости интенсивности спектральных линий определяемых элементов от концентрации солевого плава. Интенсивность спектральных линий Cs возрастала при изменении концентрации солевого плава от 0,5 г/л до 6 г/л. Интенсивность спектральных линий Na возрастала при изменении концентрации солевого плава от 1 г/л до 10 г/л. Большие концентрации солевого плава, по сравнению с установленными, ведут к самообращению спектральных линий определяемых элементов.

Так как имеется необходимость в одновременном определении Na, Cs решено в дальнейшей работе использовать компромиссное количество матрицы в образцах – 6 г/л.

2. Исследование влияния концентрации буфера NaCl на определение элементов K, Li.

Вторым аспектом данной работы являлось установление оптимальной концентрации буфера NaCl для определения Li и K.

Влияние состава пробы на интенсивность линий K, Li оказывается иногда очень значительным. Поэтому возникает потребность в использовании буфера. Наибольшее влияние на интенсивность линий Li и K оказывает присутствие в пробах хлоридных солей Na и K. Использование в качестве буфера KCl невозможно, так как калий является определяемой примесью. Следовательно, для определения Li и K в качестве буфера был выбран NaCl. Оптимальная

концентрация буфера, нивелируя влияние матрицы, делает поступление ионов Li, K в зону разряда плавным и не растянутым во времени. Это приводит к увеличению значения сигнал/фон.

Исследования проводили с использованием заранее приготовленной серии стандартных растворов с различным содержанием буфера NaCl и определяемых примесей: [K, Li] – 0.3, 1, 3, 10, 30, 100 мг/л, [NaCl] – 0, 0.5, 1, 3, 6, 10, 15 г/л.

В ходе анализа было проведено сравнение зависимости интенсивности спектральных линий определяемых элементов от концентрации буфера NaCl. Результаты сравнения показали, что оптимальная концентрация буфера NaCl при определении и Li, и K является 1 г/л. Дальнейшее повышение концентрации буфера не ведет к логарифмическому повышению интенсивности поступления ионов Li и K в зону разряда, а на концентрациях примесей в 30 и 100 мг/л приводит к самообращению спектральных линий. При концентрации буфера 10-20 г/л на торце электродов образуются массивные рыхлые осадки, которые приводят к ухудшению спектральных характеристик анализа. А именно: резко уменьшается процент использования пробы в плазме дуги за счет механического распыления сухого остатка.

3. Определение оптимальных условий и режимов проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа щелочных металлов.

Было изучено влияние параметра тока от 5 А до 16 А на характер и скорость поступления атомов в зону разряда. После изучения кинетических зависимостей для определения Na, Cs, Li, K решено остановиться на дуге переменного тока с силой в 12 А и временем экспозиции в 20 с. Дальнейшее повышение времени экспозиции нецелесообразно по причине уменьшения отношения сигнал/фон.

Проведенные исследования по оптимизации комбинированной методики позволят определять щелочные металлы в составе групп: Na, Cs и Li, K в технологических солевых продуктах пирохимической переработки ОЯТ.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАТРИЙ-АЛЮМО(ЖЕЛЕЗО)-ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДОВ

Данилов С.С.[1], Стефановская О.И.[2], Стефановский С.В.[2], Винокуров С.Е.[1], МясоедовБ.Ф.[1,2]

[1]ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

[2]ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
e-mail:danilov07992@gmail.ru

Ключевые слова: актиниды, отходы высокоактивные, отработавшее ядерное топливо, матрицы, выщелачивание, остекловывание.

Остекловывание жидких высокоактивных отходов (ВАО) является эффективным методом перевода радионуклидов ВАО, прежде всего актинидов, в стабильную форму, пригодную для долговременного и экологически безопасного хранения. В России ВАО отверждают в натрий-алюмо-фосфатном стекле. Ранее было установлено, что алюмофосфатное стекло способно включать большее количество поливалентных переходных элементов, а также сульфатов и хлоридов, чем боросиликатное, но оно менее устойчиво к кристаллизации и имеет более короткий интервал вязкости расплава[1]. Часть ВАО от выполнения оборонных программ, не подвергнутые переработке к настоящему моменту, содержат значительное количество железа. В этой связи стекла, которые будут получены при остекловывании таких отходов по своему составу будут натрий-алюмо(железо)-фосфатными.

Понимание поведения актинидов в высокотемпературных процессах иммобилизации имеет практическое значение для повышения уровня безопасности долговременного хранения высокоактивных отходов, синтезе новых стекол и стеклокерамик, содержащих актиниды.

Цель данной работы состояла в определении физико-химических свойств натрий-алюмо(железо)-фосфатной матрицы. Синтез матриц проводился с исследованием влияния содержания примеси железа на свойства матрицы. Далее исследовали влияние

имитаторов (Eu, Ce, La, Gd) и реальных(Np,Pu) компонентов ВАО на выбранный оптимальный состав матрицы. Анализ состава полученных стекол выполнен рентгеновскими и спектральными методами, определение гидролитической устойчивости в соответствии с международным стандартом PCT и российским ГОСТ Р 52126-2003 [2].

Синтезирован и установлен оптимальный состав алюмо(железо)-фосфатного стекла, мол.%: $40Na_2O–10Al_2O_3–10Fe_2O_3–40P_2O_5$, обладающего наибольшей гидролитической и кристаллизационной устойчивостью. Показано, что частичная замена алюминия на железо позволяет включать, как минимум, до 33 масс.% UO_3, при этом скорости выщелачивания структурообразующих (Na, Al, Fe, P) элементов из полученных образцов стекла находятся в пределах 10^{-6}-10^{-7} г/(см^2·сут). Отработана методика синтеза актинидсодержащих стекол и получены образцы стекла выбранного оптимального состава, содержащие 0,5 масс% Pu-239 и Np-237, для последующего изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 14-13-00615).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дмитриев С.А., Стефановский С.В.* Обращение с радиоактивными отходами: Учеб.Пособие/ РХТУ им. Д.И.Менделеева. М., 2000. 125 с.

2. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания,М.: Госстандарт России, 2003.

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ "30%ТБФ -ИЗОПАР-М -HNO_3"

Дживанова З.В., Скворцов И.В. Белова Е.В.

ФГБУН ИФХЭ РАН, 119071, e-mail: zdzhivanova@yandex.ru

Ключевые слова: переработка ОЯТ, пожаровзрывобезопасность, экстракционные технологии.

Работа посвящена изучению термической устойчивости двухфазной экстракционной системы "30%ТБФ -Изопар-М -HNO_3" и определению параметров её газовыделения при атмосферном давлении в зависимости от температуры, концентрации азотной кислоты и дозы предварительного облучения с целью определения безопасных условий работы. Опыты по термоокислению двухфазных систем проводили в интервале температур термостата от 70 до 110°С. Верхняя температурная граница для исследованных двухфазных водно-органических систем ограничена температурой кипения водной фазы в открытых сосудах, которая для применявшихся растворов азотной кислоты составляет 110-115°С. Объем исследуемого образца составлял 10 мл.

Предварительное облучение насыщенных азотной кислотой (4; 8 и 12 моль/л) образцов ТБФ в Изопаре-М проводили на линейном электронном ускорителе УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка ≤800 мкА, ширина развертки 245 мм, частота развертки 1 Гц) (ЦКП ИФХЭ РАН). Пучок ускоренных электронов сканировали вдоль вертикальной оси сосуда с раствором. Мощность дозы в зависимости от плотности образца и скорости перемещения его через пучок электронов в среднем составляла 1.2 кГр/с. Органические растворы облучали до доз 0,5; 1 и 2 МГр.

В необлученных двухфазных системах «ТБФ в Изопаре-М – водный раствор HNO_3» заметное газовыделение наблюдается уже при концентрациях азотной кислоты в водной фазе менее 8 моль/л и температурах ниже 90°С. Максимальная скорость газовыделения незначительно возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты, но в разы – с ростом температуры. Объемы выделившихся

газов значительно увеличиваются по мере повышения температуры нагрева и роста концентрации азотной кислоты, достигая при C_{HNO3} = 12.0 моль/л величины 36 $л_г/л_ж$, что в 4 раза превышает газовыделение из системы с разбавителем С13 при аналогичных условиях. Однако максимальная скорость газовыделения в Изопаре-М значительно меньше, чем для разбавителя С13 [1]. Предварительное облучение исходного 30% раствора ТБФ в Изопаре-М снижает температуру начала заметного газовыделения до 70°С, индукционный период при этом отсутствует, но заметно усиливается газовыделение

В двухфазных водно-органических системах газовыделение при указанных температурах происходит без индукционного периода. Скорости газовыделения после прохождения максимума снижаются до стационарных величин с уровнями, зависящими от температуры термолиза и значительно превышают значения для однофазных систем. При температурах термолиза двухфазных систем ниже 90°С массоперенос азотной кислоты из водной фазы в органическую компенсирует расход кислоты в окислительных процессах. При температурах выше 110°С скорости окислительных процессов в органической фазе превышают скорость диффузии кислоты из водной фазы, что приводит к медленному снижению концентрации HNO_3 в органической фазе и, как следствие, к снижению уровня газовыделения.

В результате исследования выявлено, что, несмотря на значительное содержание окислителя, не создаются условия для развития автокаталитического окисления, приводящего к тепловому взрыву. Показано, что в открытых сосудах реализуются большие теплопотери за счет испарения и кипения компонентов системы, при этом перемешивание фаз выделяющимися газообразными продуктами препятствует протеканию в органической фазе автокаталитических экзотермических процессов с саморазогревом смеси. Кроме того, накопление значительных количеств окислителей в органической фазе при нагревании в открытых сосудах не происходит, т.к. активный окислитель – диоксид азота – удаляется в газовую фазу, вместе с продуктом реакции – окисью азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения с ИФХЭ РАН, уникальный идентификатор RFMEFI60414X0153.

ЛИТЕРАТУРА

Z. V. Dzhivanova, E. V. Belova, G. P. Tkhorzhnitskii, D. I. Danilin, M. I. Kadyko, B. F. Myasoedov, B. Ya. Zilberman, I. V. Blazheva, N. D. Goletskii, A. A. Murzin, D. V. RyabkovRadiation resistance of hydrocarbon diluents of tributyl phosphate in a two-phase system and carbonate regeneration of the solvent. Radiochemistry. V. 57, Issue 2, 1 March 2015, P. 143-151.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦЕЗИЯ-137 ИЗ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ КОМПОЗИТНЫМИ ФЕРРОЦИАНИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Егорин А.М., Токарь Э.А., Тананаев И.Г., Земскова Л.А.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

Ключевые слова: радионуклиды, цезий, хитозан, ферроцианиды металлов, сорбция, жидкие радиоактивные отходы.

В связи с необходимостью извлечения цезия-137 из природных и сточных вод предпринимаются многочисленные попытки разработки эффективных и дешевых способов его концентрирования и выделения.

Эти способы осуществляются с использованием неорганических ионообменников, в том числе ферроцианидов переходных металлов (ФОЦ). Непосредственно использование легко пептизируемых и механически непрочных порошков ФОЦ затруднено вследствие сложности отделения дисперсий частиц сорбентов от очищаемых растворов. Их применение в динамических режимах осложнено слеживанием с увеличением гидравлического сопротивления.

По этой причине для обеспечения большой поверхности контакта микрочастиц сорбента с раствором частицы сорбента осаждают (пришивают) на подходящий носитель или иммобилизируют в пористые матрицы, например, минеральные оксиды или цеолит. Подходящими носителями являются биополимеры альгинат и хитозан – полисахариды, получаемые из возобновляемых источников. Кроме того, хитозан легко может быть кондиционирован в различных формах (гранулы, мембраны, волокна, трубки, пены и губки).

Другую группу сорбентов представляют гибридные материалы, в которых ФОЦ включен в органическую матрицу (полимер, ионообменная смола, целлюлоза). Активный компонент в таких случаях может быть внесен в полимер в виде твердого порошка, либо синтезирован одновременно с отверждением полимера. Второй способ получения гибридного сорбента способствует более равномерному распределению активной составляющей по объему и повышает ус-

тойчивость сорбента в процессе очистки.

В данной работе ФОЦ переходного металла были получены по реакции двух прекурсоров ферроцианида калия и соли переходного металла (Ni, Cu, Zn) в присутствии хитозана с одновременным осаждением (флокуляцией) последнего в щелочной среде в виде полиоснования. Осадок был отфильтрован под вакуумом, промыт водой, высушен на воздухе и прогрет при 100–120 ^{o}C в течение 1–4 часов. Такой способ приготовления обеспечивает устойчивость сорбента, в частности в щелочной среде, благодаря высокой химической стабильности хитозана в щелочи в отличие от некоторых минеральных носителей. Кроме того, хитозан-ферроцианидные сорбенты (ХФС) могут быть использованы для очистки высокоминерализованных растворов типа морской воды.

Полученные сорбенты были испытаны для извлечения цезия из модельного раствора, содержащего 250 г/дм^3 $NaNO_3$ и из морской воды, оба раствора мечены радионуклидом цезия-137, удельная активность 150-600 Бк/см^3.

Исследование влияния комплексообразующих веществ на устойчивость сорбента проводили в присутствии 0.1 г/дм^3 $C_2O_4^-$ (в виде оксалата натрия) или 0.1 г/дм^3 Трилона Б. Эксперименты проводили в статических условиях при соотношении Т : Ж = 1 : 1000, масса навески сорбента 0.05 г.

Приведенные в таблице 1 результаты испытаний сорбентов в статических условиях показывают, что по полученным значениям коэффициентов распределения K_p композиционные сорбенты по эффективности извлечения из морской воды могут быть размещены в ряд ХФС никель-калий > ХФС медь-калий > ХФС цинк-калий.

Таблица 1. Сорбционно-селективные характеристики ХФС в морской воде

	ХФС никеля-калия	ХФС меди-калия	ХФС цинка-калия
Переходный металл	Никель(II)	Медь(II)	Цинк(II)
K_p цезия-137 (см^3/г)	$10^5 – 10^6$	$6\times10^4 – 2\times10^5$	$5\times10^3 – 1\times10^4$

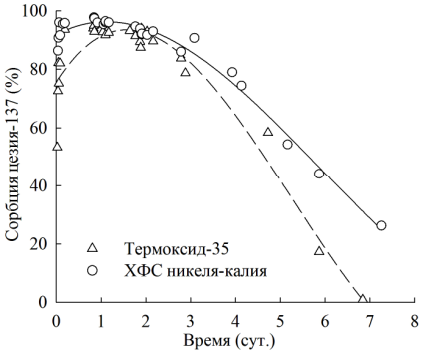


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции цезия-137 из раствора $NaNO_3$, pH 13

Стабильность сорбционного материала в исследуемых средах может быть оценена по двум типам критериев: а) высвобождение Ni/Cu/Zn или Fe(II, III) в раствор в процессе сорбции или б) по выделению цезия-137 в раствор с повышением его активности при разрушении сорбента.

Результаты исследования устойчивости сорбентов ХФС никеля-калия и Термоксида-35 в растворе $NaNO_3$ (pH 13) в течение длительного времени показывают, что через 2–3 суток отмечается десорбция цезия-137, что свидетельствует о разрушении обоих сорбентов. Полученные результаты указывают на сопоставимую устойчивость Термоксида-35 и ХФС никеля-калия, рисунок 1.

Ресурс сорбентов в динамическом режиме при пропускании модельного раствора со скоростью 7.5 колоночных объемов в час через колонку, содержащую 1 $см^3$ сорбента, приведен в таблице 2.

Таблица 2. Ресурс ферроцианидных сорбентов (колоночные объемы) в динамических условиях

Состав раствора	$NaNO_3$		$NaNO_3$ $C_2O_4^-$		$NaNO_3$ Трилон Б	
pH	11	13	11	13	11	13
ХФС никеля-калия	>950	450	>1000	295	>1000	270
Термоксид-35	>1000	305	>1000	268	>1000	190

Стабильность и эффективность исследуемых сорбентов ХФС никеля-калия и Термоксида-35 обусловлена природой переходного металла, матрицы и зависит от pH раствора.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ УДАЛЕНИЯ ОКИСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА С ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРАНСПОРТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПЕРЕВОЗКИ ОЯТ

Ерофеева М.В., Козина Ю.В.

ФГУП «ПО «Маяк», ЦЗЛ,
г. Озёрск, Челябинская область, ул. Ермолаева, д.18
e-mail: cpl@po-mayak.ru

Ключевые слова: Коррозия, ультразвуковая очистка, углеродистая сталь, окисные отложения.

Транспортное оборудование после перевозки облученного ядерного топлива (ОЯТ) подвергается дезактивации и ремонту, в результате чего на его поверхностях появляются коррозионные отложения, особенно в местах отслоения лакокрасочных покрытий. При подготовке оборудования к рейсу участки с коррозионными отложениями зачищаются вручную с помощью металлических щеток, после чего окрашиваются. Данная операция является длительной и трудоемкой. Снижению трудовых и временных затрат может способствовать использование ультразвука для обработки углеродистой стали, имеющей на поверхности коррозионные отложения.

Цель работы заключалась в оценке возможности удаления с помощью ультразвука продуктов коррозии с поверхности транспортных контейнеров, изготовленных из углеродистой стали.

В основном, коррозионные отложения на углеродистых сталях состоят из трех слоев различных окислов железа: FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 или их смешанных кристаллов. Соотношение между двух- и трехвалентным железом меняется по толщине слоя, причем в слоях, прилегающих к металлу, преобладает двухвалентная форма.

Согласно классификации загрязнений, продукты коррозии относятся к кавитационно не стойким, прочносвязанным с очищаемой поверхностью загрязнениям, способным химически взаимодействовать с агрессивными жидкостями.

Для удаления продуктов коррозии обычно применяют химическое травление растворами минеральных кислот с концентрацией от 10 до 20 %. Однако, травление металла в акустическом поле существенно ускоряется по сравнению с химическим травлением

вследствие механического разрушения окислов кавитационными пузырьками. Кроме того, благодаря звукокапиллярному эффекту обеспечивается непрерывное поступление свежих порций раствора через образующиеся поры и трещины в окисной пленке к поверхности металла и интенсифицируется процесс отделения окислов за счет взаимодействия металла с травильным раствором. Таким образом, при использовании ультразвука возможно снизить концентрацию кислот в травильных растворах и уменьшить время обработки.

Интенсивность кавитационных разрушений, а значит и очистка загрязнений, зависит от температуры растворителя. Каждый растворитель имеет свою оптимальную температуру, при которой достигается максимальная эффективность ультразвукового воздействия.

Поскольку окисные отложения на транспортном оборудовании могут иметь остаточное радиоактивное загрязнение, для их удаления использовали растворы для дезактивации углеродистых сталей на основе сульфаминовой и щавелевой кислот. Растворы на основе данных кислот эффективны при дезактивации пораженных коррозией углеродистых сталей.

Результаты экспериментов подтвердили целесообразность применения ультразвуковой очистки для удаления окисных отложений с поверхностей транспортного оборудования, изготовленного из углеродистой стали. Выявлено, что наиболее предпочтительным является раствор сульфаминовой кислоты с концентрацией 3 г/дм^3 с добавлением в качестве ингибитора коррозии – тиомочевины с концентрацией 2 г/дм^3. Ультразвуковая обработка должна проводиться при температуре раствора (60 ± 5) ^{o}C, длительность обработки должна составлять от 10 до 30 мин в зависимости от начального количества окисных отложений. Рабочий раствор можно использовать многократно, при достижении в растворе концентрации взвешенных частиц, представляющих собой отделенные от поверхности фрагменты коррозионных отложений, равной 2,6 г/дм^3, необходимо провести фильтрацию рабочего раствора и корректировку химического состава, либо полную его замену.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДИЦИНСКИХ РАДИОИЗОТОПОВ НА УСКОРИТЕЛЯХ ПРОТОНОВ СРЕДНИХ ЭНЕРГИЙ

Жуйков Б.Л.

Институт ядерных исследований РАН
117312, Москва, пр. 60-летия Октября, 7А, e-mail: bz@inr.ru

Ключевые слова: Радиоизотопы, ускоритель протонов, ядерная медицина, стронций-82, рубидий.

Получение радионуклидов на пучках протонов средних энергий (70-200 МэВ) – одно из самых перспективных и интенсивно развиваемых в мире направлений, призванное в значительной мере обеспечить потребности ядерной медицины в изотопах для диагностики и терапии. В Институте ядерных исследований РАН (ИЯИ РАН, г. Троицк-Москва) действует линейный ускоритель протонов – единственная установка такого типа в Европе и Азии. В начале 90-х годов в институте была создана крупнейшая установка по получению изотопов на пучке протонов с энергией 160 МэВ, которая и сейчас нарабатывает существенную часть определенной изотопной продукции в мире. В других странах действует всего несколько такого типа установок: LANL и BNL в США, TRIUMF в Канаде, iThemba в Южной Африке, ARRONAX во Франции. В Италии, Корее, США – сооружаются новые установки.

В ИЯИ РАН на основе исследований и разработок совместно с партнерами созданы оригинальные технологии по получению радионуклидов для медицинской диагностики и терапии: стронция-82, олова-117м, селена-72 актиния-225 и др. Эти новые для ядерной медицины радионуклиды призваны в ближайшем будущем в существенной степени заменить традиционно используемые. Они не могут быть получены в больших количествах на ядерных реакторах и на циклотронах низких энергий.

Технология получения радионуклидов включает в себя: (1) облучение массивных мишеней в герметичной оболочке интенсивным пучком протонов (током не менее 100 мкА); (2) селективное химическое выделение целевого радионуклида из этих мишеней и очистку от множества других радионуклидов, так-

же образующихся при данной энергии протонов; (3) приготовление радиофармпрепаратов или генераторов медицинских изотопов.

На протонах средних энергий можно получать самые разнообразные медицинские радионуклиды. Однако только некоторые из них имеет смысл производить таким образом с коммерческой точки зрения. Наиболее важным радионуклидом здесь является стронций-82 ($T_{1/2}$=25,5 дн.), который используют для приготовления генераторов короткоживущего дочернего рубидия-82 ($T_{1/2}$= 1,3 мин.). ^{82}Rb вводят в кровеносную систему пациентов и диагностируют с помощью позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) различные кардиологические, а также некоторые онкологические заболевания.

В ИЯИ РАН разработана технология получения ^{82}Sr из массивных мишеней металлического рубидия, что обеспечивает высокую производительность. Стронций извлекают из рубидия методом прямой сорбции из жидкого металла на поверхность, нагретую до 300°C. Механизм процесса сложный и определяется образованием и разрушением коллоидных частиц оксидов в расплавленном металле. Эта технология уже реализована в ГНЦ РФ-ФЭИ (г. Обнинск) и во французском центре ARRONAX (г. Нант), ее планируют использовать также и в США. Разрабатывается более производительный вариант технологии с мишенью металлического рубидия, циркулирующего по контуру во время облучения на ускорителе и извлечением ^{82}Sr в режиме «онлайн». Лабораторная модель уже действует. Запуск такой установки на новом циклотроне с энергией протонов 70 МэВ может обеспечить удвоение мирового производства стронция-82 и полное удовлетворение как национальных, так и зарубежных потребностей в этом дефицитном продукте.

Изучение сорбции ультрамикроколичеств радионуклидов из других жидких металлов (свинец, серебро) показало, что в этих системах идут процессы с совершенно иными физико-химическими закономерностями. Извлечение радионуклидов сорбцией из жидких металлов может иметь значение также в проекте по трансмутации ядерных отходов, проекте термоядерного реактора ITER и др.

Другой реализованный нетрадиционный подход к химическому выделению радионуклидов из облученных мишеней – возгонка с

использованием высокотемпературного взаимодействия с химически активной стационарной фазой и термохроматографического разделения. Этот подход применяется нами для выделения медицинского радионуклида ^{72}Se из облученных мишеней GaAs, выделения ^{223}Ra из мишеней металлического Th, а также при получении радионуклидов немедицинского назначения – ^{109}Cd из мишеней In и ^{22}Na из мишеней Al.

В тоже время, для выделения вышеуказанных и других важнейших медицинских радионуклидов (в частности, ^{225}Ac из мишеней металлического Th, ^{117m}Sn из мишеней Sb и TiSb) используются и традиционные методы ионного обмена, экстракции и экстракционной хроматографии.

По разработанным методам и технологиям имеется 25 российских и зарубежных патентов, в том числе, 8 – американских. Многие сотни тысяч пациентов в мире уже прошли диагностику с использованием радионуклидов, полученных в ИЯИ РАН, а еще больше – с помощью новых разработанных нами технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. B.L. Zhuikov. Production of medical radioisotopes in Russia: status and future. A review. Appl. Radiat. Isotop. 2014. V.84, P. 48-56.

ОБРАБОТКА ЖРО ПРОИЗВОДСТВА КАДМИЯ-109 ОСАДИТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Зарубо А.М.

ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований Сосны» НАН Беларуси, Минск, Беларусь, 220109
e-mail: zarubaalex@gmail.com

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, осадительные методы, кадмий-109.

Изотоп ^{109}Cd используется в изготовлении стандартов и источников для калибровки радиометрической аппаратуры, изготовлении источников для рентгенорадиометрического анализа, в различных исследованиях в качестве радиоактивного индикатора. При изготовлении ^{109}Cd образуются радиоактивные отходы, содержащие ^{109}Cd, ^{108m}Ag, ^{110m}Ag, ^{60}Co. Очистке растворов с помощью ионообменных смол мешает высокое солесодержание и, в зависимости от метода очистки, высокая кислотность или щелочность, также в промывочных растворах могут присутствовать комплексообразователи.

Для извлечения ^{109}Cd и ^{108m}Ag, ^{110}Ag из промывочных растворов предложен метод соосаждения с $ZnCO_3$. В работе использовали ЖРО образовавшиеся при производстве препаратов ^{109}Cd (концентрацией кадмия $5{,}3\cdot10^{-5}$ – $7{,}1\cdot10^{-7}$ моль/л и активностью $1{,}6\cdot10^{6}$ – $6\cdot10^{7}$Бк/л по кадмию-109). Радиоактивность растворов измеряли методом гамма-спектрометрии на многоканальном анализаторе с помощью NaCl(Tl) детектора.

Изучено изменение коэффициента очистки от pH, при изменении pH от 7,07 до 11,09 коэффициент очистки монотонно увеличивался с 23,1 до 457,1. В дальнейшем осаждение проводилось при pH $\leq$ 10. В диапазоне концентрации Zn^{2+} от $4{,}80\cdot10^{-3}$ до $55{,}9\cdot10^{-3}$ моль/л коэффициент очистки изменялся от 3,96 до 151 с максимальным значением 194 при концентрации Zn^{2+} $40{,}3\cdot10^{-3}$ моль/л. Изменение соотношения $[CO_3^{2-}]/[Zn^{2+}]$ = 1 – 2 не приводило к существенному изменению коэффициента очистки. Изучено изменение коэффициента очистки от времени фильтрования осадка, наиболее высокое значение коэффициента очистки равняется 446, которое достигается при фильтрации через 1 день после внесения реагентов. Самый высокий коэффициент очистки был достигнут в присутствии восстановителя и составляет $2{,}08\cdot10^{4}$. Такой высокий показатель очистки достигается одновременным выпадением в осадок карбоната цинка и восстановленного серебра.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИРКОНИЙ В ЗНАЧИТЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

Козлов П.В. [1,2], **Беланова Е.А.**[1], **Ремизов М.Б.**[1], **Орлова В.А.**[1], **Тусикова Н.В.**[1]

[1]*ФГУП «ПО «Маяк»,*
Челябинская обл., г.Озерск, 456780, пр. Ленина, д.31,
e-mail: cpl@po-mayak.ru

[2]*ОТИ НИЯУ МИФИ,*
Челябинская обл., г.Озерск, 456780, пр. Победы, д.48,
e-mail: kozlov_pavel@inbox.ru

Ключевые слова: остекловывание, высокоактивные отходы, цирконий, кристаллизация.

Одним из вариантов иммобилизации высокоактивных отходов является включение их в алюмофосфатное стекло. Подобная технология промышленно эксплуатируется на ФГУП «ПО «Маяк» с 1987 года. Существуют регламентные ограничения по содержанию компонентов ВАО в стекле, которые обуславливают объем получающегося отвержденного продукта. Экономически целесообразно для предприятия захоронение остеклованных ВАО в минимальном объеме, но с максимально возможным включением компонентов при сохранении всех основных качеств стеклянной матрицы. Ограничения по включению отходов в стекло обусловлены влиянием компонентов отходов на свойства образуемого стекломатериала.

Одним из критичных компонентов ВАО, поступающих в стекло и влияющих на его свойства, является цирконий. Источники его поступления – частичное коррозионное разрушение конструкционных материалов оболочек ТВЭЛов и цирконийсодержащей огнеупорной футеровки стекловаренной печи, а также наличие его в ВАО в качестве продукта деления.

При всем при этом содержание указанного компонента в стекле на данный момент не ограничивается регламентом.

Целью настоящей работы являлось изучение свойств алюмофосфатных стекол, содержащих оксид циркония в широком диапазоне концентраций.

Исследованы условия варки, однородность, термическая и химическая устойчивость цирконийсодержащих фосфатных стекол.

Показана неудовлетворительная провариваемость (наличие неоднородностей в расплавах) фосфатных стекол с цирконием и фтором в диапазоне температур, оптимальном для эксплуатации промышленной электропечи остекловывания ВАО ЭП-500 (от 900 до 1020 °С). При этом готовые (закаленные) стекла в одних случаях имели опалесцирующий вид или были белого цвета по всему объему, в других случаях – отмечались отдельные области кристаллизации в прозрачной стекломассе. Это указывает на образование в расплаве стекла малорастворимой фазы. Влияние содержания компонентов отходов в стекле (в изученных пределах) на температуру варки незначительно.

Методом рентгенофазового анализа (на дифрактометре Bruker D8 Advance) в закаленных стеклах идентифицированы кристаллические образования. Из идентифицированных фаз в закаленных стеклах наиболее часто встречается соединение структурного типа $CaZr_4(PO_4)_6$. Также возможна кристаллизация следующих фаз (структурных аналогов):

- $AlPO_4$;
- $Na_2Zr(PO_4)_2$;
- $Cs_2Zr(PO_4)_2$;
- $Ta_2Cd(P_2O_7)_3$.

Таким образом, в процессе варки стекол на промышленной печи не исключено образование кристаллических отложений в придонной области и сливном устройстве.

При испытании стекол на термическую устойчивость (отжиге) отмечается высокая склонность к кристаллизации исследуемых материалов. Были определены три наиболее часто встречаемые в отожженных стеклах кристаллические фазы:

- $Na_3Al_2(PO_4)_3$;
- $Na_7Al_4(P_2O_7)_4(PO_4)$;
- $CaNa_5Al_3(P_2O_7)_4$.

Во время отжига происходит перекристаллизация фаз, обнаруженных в закаленных стеклах. В отожженных стеклах идентифицированы также многочисленные цирконийсодержащие фазы.

Согласно результатам исследований методом рамановской спектроскопии (на рамановском спектрометре Bruker Senterra) ос-

новной функциональной группой в исследуемых образцах является ортофосфатная группировка (PO_4^{3-}), чему соответствует широкая полоса в области 1100-1500 $см^{-1}$.

При испытании стекол на химическую устойчивость по методу длительного выщелачивания (в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003) показано, что величины скорости выщелачивания натрия удовлетворяют нормативным требованиям, как из закаленных, так и из отожженных стекол с массовой долей оксида циркония от 0,25 % до 4 %. Алюминий и цирконий из стекол изученного состава выщелачиваются в незначительной степени.

Таким образом, с одной стороны, цирконий является хорошей модифицирующей добавкой для получения химически устойчивой матрицы. С другой стороны, при повышенном содержании циркония в расплавах возрастает вероятность кристаллизации и образования в них неоднородностей, что осложняет процесс остекловывания на печи ЭП-500.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ОТХОДОВ ПЛАТИНЫ С ЦЕЛЬЮ ВОЗВРАТА ДРАГМЕТАЛЛА В ГОСФОНД РОССИИ

Кузнецова Н.А., Сахненко О.А.

ФГУП « ПО «Маяк», ЦЗЛ,
г. Озёрск, Челябинская область, ул. Ермолаева, д.18
e-mail: cpl@po-mayak.ru

Ключевые слова: Дезактивация, утилизация, платина, загрязнение, переплав.

В настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк» происходит накопление платиновых отходов. В процессе эксплуатации изделия, содержащие платину, находились в контакте с плутонием, вследствие чего их загрязнение по α-активности достигает 150000 част/(см^2·мин), снимаемое загрязнение по мазку 40000 част/(см^2·мин).

Для возврата драгметалла в народное хозяйство, согласно нормативам, платину следует дезактивировать до величины общего загрязнения, не превышающей 1,0 α-част/(см^2·мин), снимаемое загрязнение не допускается, мощность дозы гамма-нейтронного излучения не должна превышать 0,2 мкЗв/ч.

Цель работы заключалась в подборе и осуществлении наиболее эффективного метода дезактивации платины, обеспечивающего минимальные потери драгметалла и возврат платины в госфонд России, а также в определении фактических потерь металла при утилизации платиновых отходов.

В ходе проведения различных серий экспериментов было установлено, что наиболее эффективный метод дезактивации платиновых отходов является переплав под флюсом ($CaO+SiO_2+Al_2O_3$) во внутреннем периклазовом и внешнем корундовом тиглях в индукционной печи при температуре (1770±10) ^oC в течение 60 мин. Для снижения уровня загрязнения платиновых отходов, поступающих на переплав, а также содержания примесей различных химических элементов была разработана технология подготовки платиновых отходов к переплаву, включающей в себя следующие этапы:

– подготовка платиновых отходов, включающая в себя удаление с поверхности различных защитных покрытий и припоев (из меди, никеля и др. металлов);

– фрагментацию платины на сегменты;

– жидкостную дезактивацию до уровней 50 α-част/(см^2·мин).

На основании результатов, полученных в ходе проведенных исследований, была введена в действие технологическая схема утилизации платиновых отходов. Общая масса переработанного драгметалла составила 30 кг. Данная технология позволяет дезактивировать драгметалл до требуемых уровней и вернуть платину в госфонд России с минимальными потерями, не превышающими 3 %.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДСОДЕРЖАЩИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Куликова С.А., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф.

ФГБУН Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19, kulikova.sveta92@mail.ru

Ключевые слова: актинидсодержащие радиоактивные отходы, кондиционирование, магний-калий-фосфатная матрица, волластонит, выщелачивание, химическая устойчивость, механическая прочность.

Интенсивное развитие атомной энергетики России и других стран мира невозможно без решения проблемы обращения с РАО, которые образуются в результате деятельности предприятий отрасли и представляют серьезную экологическую опасность. В настоящее время перед длительным контролируемым хранением или захоронением РАО рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиоэкологическую безопасность для окружающей среды. В зависимости от вида и радиотоксичности РАО для их кондиционирования в промышленности используют технологии остекловывания, цементирования, битумирования и включения в полимерные матрицы. При этом продолжается поиск эффективных матричных материалов для кондиционирования РАО, обращение с которыми стандартными методами может быть неэффективно или иногда невозможно. Материалы должны обеспечить невозможность попадания высокотоксичных долгоживущих радионуклидов, прежде всего актинидов, в окружающую среду. Эффективность кондиционирования актинидсодержащих отходов может быть достигнута при использовании получаемой при комнатной температуре фосфатной матрицы на основе $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ [1], являющейся синтетическим аналогом природного минерала струвита-К [2].

Синтезированы компаунды на основе магний-калий-фосфатной (МКФ) матрицы с имитаторами актинидсодержащих высокосолевых САО (солевой фон 575 г/л).

Установлено, что полученные компаунды преимущественно состоят из фазы, аналогичной струвиту-К. Отмечено, что после кон-

диционирования имитаторов высокосолевых САО в составе матриц обнаружены непрореагировавшие исходные реагенты (MgO и KH_2PO_4), а также фазы на основе анионов САО: нитратин $NaNO_3$, нитрамит NH_4NO_3, каминит $Mg_3(SO_4)_2(OH)_2$.

Химическую устойчивость компаундов к выщелачиванию матрицеобразующих элементов и изотопа ^{152}Eu как имитатора поведения трансплутониевых элементов определяли в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [3]. Отмечено снижение химической устойчивости матриц в 1,5-2 раза при иммобилизации имитатора высокосолевых САО, что отвечает ранее установленному снижению количества целевой минералоподобной фазы струвита-К и увеличению доли непрореагировавших исходных реагентов. Показано, что включение волластонита $CaSiO_3$ в состав компаундов приводит к снижению скорости и степени выщелачивания ^{152}Eu (рис.1 и 2) в 4-5 раз: до $2{,}63\cdot10^{-4}$ г/см^2·сут и до 0,95 масс.% на 28 сутки, соответственно.

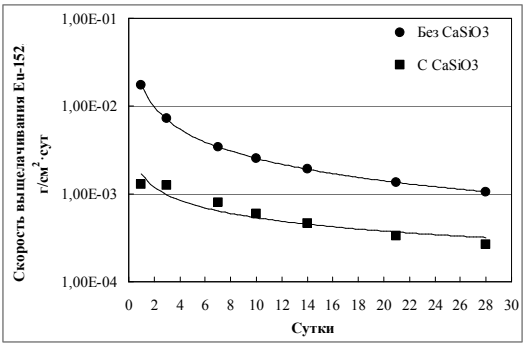


Рис. 1. Скорость выщелачивания ^{152}Eu из компаундов

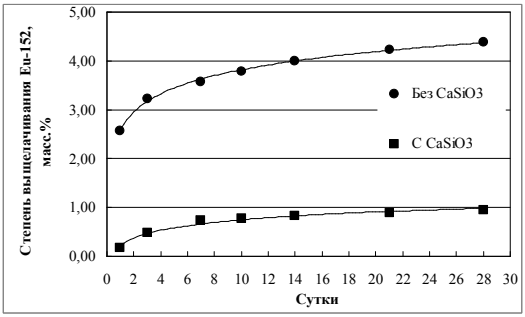


Рис. 2 Степень выщелачивания ^{152}Eu из компаундов

Установлено, что компаунды обладают высокой механической прочностью на сжатие (около 20 МПа) и устойчивостью к термическим циклам замораживания/оттаивания (30 циклов в диапазоне –40…+40°С). Таким образом показано, что физико-химические свойства полученных компаундов соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к цементным компаундам [4].

Работа выполнена при поддержке РНФ (16-13-10539).

ЛИТЕРАТУРА

1. Винокуров С.Е. Иммобилизация радиоактивных отходов в магний-калий-фосфатных матрицах / С.Е. Винокуров, Ю.М. Куляко, Б.Ф. Мясоедов // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV. № 3. – С. 81-88.

2. Struvite-(K), $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, the potassium equivalent of struvite – new mineral / Stefan Graeser, Walter Postl, Hans-Peter Bojar et al. // Eur. J. Mineralogy. – 2008. – 20. – P. 629-633.

3. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания,М.: Госстандарт России, 2003.

4. НП-019-15. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ БЕЛОРУССКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ С ЦЕЛЬЮ ИХ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Кургузова А.Н., Лабко В.С., Сапрунова Н.А., Зарубо А.М.

ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований Сосны» НАН Беларуси, Минск, Беларусь, 22010, e-mail: kurguzova.a@list.ru

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, горючие сланцы, селективная сорбция, коэффициент распределения, величина сорбции.

В Республике Беларусь осуществляется строительство атомной электростанции с реакторами ВВЭР – 1200. В связи с этим особую актуальность приобретает проблема очистки жидких радиоактивных отходов, представляющих потенциальную опасность для человека и окружающей среды.

Экспериментальная работа заключалась в исследовании сорбционной способности образцов горючих сланцев Туровского месторождения (Гомельская область, Беларусь) по отношению к радионуклидам ^{137}Cs, ^{60}Co и оценке возможности их применения для очистки жидких радиоактивных отходов.

Эксперименты проводились на образцах природных горючих сланцев, полученных при различных условиях обработки: термическая деструкция, обработка водяным паром, γ-облучение:

образец № 1 –фракция 1-3 мм, температура обработки – до 400 ^{o}C, давление – 1 атм;

образец № 2 – фракция 1-3 мм, температура обработки – до 400 ^{o}C, давление – 1 атм, поглощенная доза – 0,1 кГр;

образец № 3 –фракция 1-3 мм, температура обработки – до 420 ^{o}C, давление – 15 атм, поглощенная доза – 0,1 кГр, обработка паром;

образец № 4 –фракция 1-3 мм, температура обработки – до 400 ^{o}C, давление – 2 атм, обработка паром;

образец № 5 –фракция 1-3 мм, температура обработки – до 415 ^{o}C, давление – 24 атм, поглощенная доза – 0,1 кГр, обработка паром.

Для практической оценки сорбционных свойств исследуемых образцов использовали коэффициент распределения (K_p) и величи-

ну сорбции (S,%). Экспериментальная работа проводилась на модельных растворах с радионуклидами ^{137}Cs, ^{60}Co при совместном их присутствии в нейтральном водном растворе, на фоне 0,1М раствора хлорида натрия, на фоне 0,05М раствора хлорида кальция.

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты (соотношение V/m=1000):

1) Наибольшие значения коэффициента распределения в случае радионуклида ^{137}Cs во всех трех растворах проявляют образцы №3 и №4 ($Кр \approx 10^3$);

2) По отношению к радионуклиду ^{60}Co наибольшее значение коэффициента распределения наблюдается при сорбции на образце №2 ($Кр \approx 10^4$) в нейтральном водном растворе. В случае нейтральных водных растворов на фоне 0,1М раствора хлорида натрия и 0,05М раствора хлорида кальция коэффициенты распределения наибольшие также для образцов №3 и №4 ($Кр \approx 5 \cdot 10^2$).

Показана сорбционная способность образцов сланцев на фоне конкурирующих ионов Na^+, Ca^{2+}. На основании полученных данных можно говорить о высокой эффективности природных сорбентов на основе горючих сланцев для извлечения радионуклидов ^{137}Cs, ^{60}Co из растворов, имитирующих жидкие радиоактивные отходы.

МНОГОЦЕЛЕВЫЕ ДОЛГОЖИВУЩИЕ ИСТОЧНИКИ АВТОНОМНОГО ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ НА ОСНОВЕ БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКИХ АТОМНЫХ БАТАРЕЙ

Мандругин А.А.[1], Баранов Н.Н.[2], Ищенко А.А.[3], Пустовалов А.А.[4], Цветков Л.А.[4]

[1]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, Москва, Россия, e-mail: aam1945@mail.ru

[2]Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, Россия, e-mail: nsmppve@iht.mpei.ac.ru

[3]Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, 119571, проспект Вернадского 86, Москва, Россия, e-mail: aischenko@yasenevo.ru

[4]Институт динамики геосфер РАН, 119334, Ленинский проспект, 38, корпус 1, Москва, Россия, e-mail: biapos.office@g23.relcom.ru

Ключевые слова: бета-вольтаические полупроводниковые устройства, тритий, никель-63.

Взаимодействие ядерных излучений с материалами может быть эффективно использовано в качестве радионуклидного источника энергии, например, в бета-вольтаических батареях, где энергия, полученная в результате бета-распада, преобразуется в электричество. Усиленное внимание, отмеченное в последние годы к развитию бета-вольтаических полупроводниковых устройств, связано с необходимостью создания надежных, долгоживущих, устройств с высокой плотностью энергии [1, 2]. Такие источники питания целесообразно применять для работы электрических систем в агрессивных и труднодоступных средах. Хорошо известно, что обычные электрохимические аккумуляторы, несмотря на их широкое применение в электронных устройствах, имеют ограниченную долговечность и сильную тенденцию деградировать в экстремальных условиях окружающей среды. Для ситуаций, когда замена батареи неудобна, например, как в случае дистанционного зондирования, применения в космосе, в водных средах, особенно на большой глубине, и проч. могут быть использованы устройства с энергией малой мощности,

генерируемой бета-вольтаическим источником. Такие источники подходят в качестве альтернативы батарей с электрохимической технологией. Бета-вольтаические источники энергии могут найти применение в современных микро-электромеханических и электронных устройствах, имплантируемых биомедицинских протезов [3].

Известными преимуществами энергетических источников на основе радионуклидов являются большой срок непрерывной работы (от 0,5 до 50 лет и более, в зависимости от выбора радионуклида), малые весогабаритные параметры, широкий температурный диапазон и высокая надежность. Именно поэтому создание новых радиационно-стимулированных источников энергии с повышенной энергоемкостью представляет актуальную задачу в целом ряде прорывных научно-технических направлений.

Бета-вольтаический эффект является аналогом фотоэлектрического эффекта с той разницей, что образование электрон-дырочных пар в полупроводнике с p-n переходом происходит под воздействием бета-частиц, а не светового излучения.

В данном направлении наиболее перспективными представляются автономные источники тока, работа которых основана на прямом преобразовании энергии бета-распада в электрическую энергию с использованием p-n перехода полупроводникового диода. На этой основе возможно также создание гибридного источника тока с элементами накопления заряда (аккумуляторной батареи), время непрерывной работы которой зависит, в основном, от периода полураспада используемого радионуклида.

По массовой и объемной энергоемкости бета-распад радионуклидов уступает лишь делению ядер урана и плутония, но превосходит химические источники (литий-ионные аккумуляторы, солевые и щелочные элементы питания, топливные элементы и др.) в десятки и сотни тысяч раз.

В связи с этим, моделирование и экспериментальные исследования бета-вольтаического эффекта с последующей верификацией являются важной и актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит создавать высокоэффективные многоцелевые источники автономного электропитания, основанные на новых физических принципах.

Однако, следует отметить, что проблемы создания новых ис-

точников питания на базе бета-вольтаических полупроводниковых батарей, несмотря на более чем 50-летнюю историю развития, имеют много не решенных задач. Так, например, эффективность преобразования энергии в бета-вольтаических полупроводниковых батареях по-прежнему ниже 10 %. Имеется ряд проблем в технологии создания полупроводниковой матрицы с высокой радиационной стойкостью p-n – перехода. В настоящее время признаны наиболее подходящими для создания бета-вольтаических полупроводниковых батарей такие радионуклиды как тритий и никель-63. Однако существуют сложные проблемы нанесения слоев содержащих эти радионуклиды на полупроводниковую матрицу с высокой удельной радиоактивностью [4–6].

Несмотря на указанные трудности, с 2008 г. фирма City Labs начала успешно производить тритиевые бета-вольтаические полупроводниковые батареи NanoTritium™.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 16-08-00068.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Guo, A. Lal, Nanopower betavoltaic microbatteries, in:The12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, USA, 2003, pp. 36-39.

2. R. Bao, P.J. Brand, D.B. Chrisey, Betavoltaic performance of radiation-hardened high efficiency Si space solar cells, IEEE Trans. Electron Devices 59 (2012) 1286-1291.

3. L.C. Olsen, P. Cabauy, B.J. Elkind, Betavoltaic power sources, Physics Today 65 (12) (2012) 35-38.

4. W. Sun, N.P. Kerami, K.D. Hirschman, L.L. Gadeken, P.P. Fauchet, A three-dimensional porous silicon p-n diode for betavoltaics and photovoltaics, Adv. Mater. 17 (2005) 1230-1233.

5. M.V.S. Chandrashekhar, C.I. Thomas, H. Li, M.G. Spencer, A. Lal, Demonstration of a 4H SiC betavoltaic cell, Appl. Phys. Lett. 88. (2006). 033506.

6. T. Adams, S.T. Revankar, P. Cabauy, L.C. Olsen, B. Elkind, J. Grant, Status of betavoltaic power sources for nano and micro power applications, in: Proc. 45th Power Sources Conference, June 11-14, 2012.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ДОЛГОЖИВУЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОДЕРЖАЩИХ ^{63}NI ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ БЕТА-РАСПАДА В ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ

Мандругин А.А.[1], Баранов Н.Н.[2], Ищенко А.А.[3], Пустовалов А.А.[4], Цветков Л.А.[4]

[1]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, Москва, Россия, e-mail: aam1945@mail.ru

[2]Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, Россия, e-mail: nsmppve@iht.mpei.ac.ru

[3]Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского 86, e-mail: aischenko@yasenevo.ru

[4]Институт динамики геосфер РАН, 119334, Ленинский проспект, 38, корпус 1, Москва, Россия, e-mail: biapos.office@g23.relcom.ru

Ключевые слова: бета-вольтаические полупроводниковые батареи, никель-63.

Для микроэлектромеханических систем и полупроводниковых приборов нового поколения (специального и народнохозяйственного назначения) необходимы миниатюрные источники электрического питания, работающие продолжительное время и обладающие малыми габаритами. Исследования и разработки в этом направлении имеют большую научную и практическую значимость.

Известными преимуществами энергетических источников на основе радионуклидов являются большой срок непрерывной работы (от 0,5 до 50 лет и более, в зависимости от выбора радионуклида), малые весогабаритные параметры, широкий температурный диапазон и высокая надежность. Именно поэтому создание новых радиационно-стимулированных источников энергии с повышенной энергоемкостью представляет актуальную задачу в целом ряде прорывных научно-технических направлений [1].

Наша работа нацелена на разработку новых отечественных автономных источников энергии – бета-вольтаических полупровод-

никовых батарей на основе использования долгоживущих радионуклидов. Бета-вольтаический эффект является аналогом фотоэлектрического эффекта с той разницей, что образование электрон-дырочных пар в полупроводнике с p-n переходом происходит под воздействием бета-частиц, а не светового излучения.

В данном направлении наиболее перспективными представляются автономные источники тока, работа которых основана на прямом преобразовании энергии бета-распада в электрическую энергию с использованием p-n перехода полупроводникового диода. На этой основе возможно также создание гибридного источника тока с элементами накопления заряда (аккумуляторной батареи), время непрерывной работы которой зависит, в основном, от периода полураспада используемого радионуклида.

Изучение современной зарубежной научной литературы показывает, что лучшими полупроводниковыми материалами для этих целей являются кремний и нитрид галлия, а наиболее подходящими источниками бета-излучения могут быть радионуклиды трития и никеля-63. Известно несколько зарубежных компаний, которые разрабатывают опытные образцы бета-вольтаических полупроводниковых батарей в диапазонах нано- и микроваттных мощностей. Однако технология создания таких энергоисточников далека от совершенства и имеется большое количество проблем, которые требуют своего решения. Например, такие: нанесение трития (в том числе в тонких полимерных пленках) или никеля-63 на полупроводниковую поверхность, изучение радиационных повреждений материала в p-n – переходе возникающих под действием ионизирующих излучений, а также задача повышения эффективности преобразования энергии бета-излучения. В настоящее время усилия зарубежных исследователей направлены на эксперименты с созданием трехмерного устройства архитектуры поверхностного полупроводникового слоя и оптимизацию структуры полупроводникового материала.

Авторы при работе над проблемой создания бета-вольтаической полупроводниковой батареи в качестве важнейшей задачи рассматривали разработку и усовершенствование методов и способов нанесения радионуклидов на поверхность полупроводникового диода и оптимизации текстурированного поверхностного полупроводникового слоя [2, 3].

Решение поставленных задач позволило существенно повысить концентрацию радионуклидов на поверхности полупроводникового диода, что приведет к улучшению его рабочих характеристик. Для достижения поставленной цели проведена адаптация известных способов химического, электрохимического и вакуумного нанесения субмикронных пленок радиоактивных изотопов трития и никеля-63 на полупроводниковые структуры [4, 5].

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 16-08-00068.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shripad T. Revankar and Thomas E. Adams, Advances in Betavoltaic Power Sources, J. Energy Power Sources , Vol. 1, No. 6, 2014, pp. 321-329

2. Hui Gao*, Shunzhong Luo, Huaming Zhang, Heyi Wang, Zhonghua Fu Demonstration, radiation tolerance and design on a betavoltaic micropower, Energy 51 (2013) 116-122

3. Yun-peng Liu • Xiao-bin Tang • Zhi-heng Xu •Liang Hong • Hao Wang • Min Liu •Da Chen Influences of planar source thickness on betavoltaics with different semiconductors, J Radioanal Nucl Chem, DOI 10.1007/s10967-014-3879-2.

4. *Мандругин А.А., Баранов Н.Н.* Бета-вольтаический полупроводниковый генератор электроэнергии. Заявка на изобретение № 2015128489. Приоритет от 14.07.2015 г.

5. *Мандругин А.А., Баранов Н.Н.* Бета-вольтаический полупроводниковый генератор электроэнергии и способ его изготовления. Заявка на изобретение № 2015128488. Приоритет от 14.07.2015 г.

СОЗДАНИЕ КОМПАКТНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭЛЕКТРОПИТАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ^{63}NI

Мандругин А.А.[1], Баранов Н.Н.[2], Ищенко А.А.[3], Пустовалов А.А.[4], Цветков Л.А.[4]

[1]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, Москва, Россия, e-mail: aam1945@mail.ru

[2]Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, Россия, e-mail: nsmppve@iht.mpei.ac.ru

[3]Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, 119571, проспект Вернадского 86, Москва, Россия, e-mail: aischenko@yasenevo.ru

[4]Институт динамики геосфер РАН, 119334, Ленинский проспект, 38, корпус 1, Москва, Россия, e-mail: biapos.office@g23.relcom.ru

Ключевые слова: бета-вольтаические полупроводниковые батареи, никель-63.

Одним из веских оснований к применению радиоизотопных источников энергии служит ряд их преимуществ перед другими источниками энергии. Во-первых, компактность и большая энергоемкость изотопных источников; во-вторых, при создании гибридного источника тока с элементами накопления заряда время непрерывной работы зависит, в основном, от периода полураспада используемого радионуклида. По показателям массовой и объемной энергоемкости распад бета-радионуклидов уступает лишь делению ядер урана, плутония и некоторых других изотопов, однако существенно превосходит широко используемые в настоящее химические источники тока (литиевые батареи, аккумуляторы, солевые и щелочные элементы питания, топливные элементы и др.) в десятки и сотни тысяч раз. Наиболее перспективными в практическом отношении являются исследования, нацеленные на создание радионуклидных источников тока, работа которых основана на прямом преобразовании энергии бета-распада в электрическую энергию в ОПЗ p-n перехода полупроводникового диода [1-4].

Никель-63 – уникальный «чистый» источник электронов со средней энергией 18 кэВ имеет период полураспада 101,3 года. Данные свойства никеля в сочетании с индивидуальными свойствами этого элемента делают его идеальной и незаменимой основой для создания автономных миниатюрных атомных батарей с широчайшим диапазоном потенциальных применений. Развитие этого направления сдерживается отсутствием на рынке достаточных количеств металлического никеля-63 с высокой степенью обогащения [5,6].

Разработка и промышленное производство новых отечественных источников питания на основе долгоживущих радионуклидов, позволит создавать новые многоцелевые необслуживаемые системы электроснабжения в диапазоне от микроватт до десятков ватт и выше, со сроком службы не менее 50 лет. Результаты научных исследований и разработок будут востребованы во многих отраслях экономики.

Изучение современной зарубежной научной литературы показывает, что лучшими полупроводниковыми материалами для этих целей являются кремний и нитрид галлия, а наиболее подходящими источниками бета-излучения могут быть радионуклиды тритий и никель-63. Известно несколько зарубежных компаний, которые разрабатывают опытные образцы бета-вольтаических полупроводниковых батарей в диапазонах нано- и микроваттных мощностей. Однако технология создания таких энергоисточников далека от совершенства. Имеется большое количество проблем, которые требуют своего решения. Например, такие: нанесение трития (в том числе в тонких полимерных пленках) или никеля-63 на полупроводниковую поверхность, изучение радиационных повреждений материала в p-n – переходе, возникающих под действием ионизирующих излучений, а также задача повышения эффективности преобразования энергии бета-излучения. В настоящее время усилия зарубежных исследователей направлены на эксперименты с созданием трехмерного устройства архитектуры поверхностного полупроводникового слоя и оптимизацию структуры полупроводникового материала [1, 7].

Для достижения поставленной цели использованы методы лазерной деструкции полупроводникового материала, проведены

электрохимическое и вакуумное нанесение субмикронных пленок радиоактивных изотопов никеля-63 на полупроводниковые структуры в магнитном поле [9-12].

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 16-08-00068.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shripad T. Revankar and Thomas E. Adams, Advances in Betavoltaic Power Sources, J. Energy Power Sources , Vol. 1, No. 6, 2014, pp. 321-329.

2. H. Guo, A. Lal, Nanopower betavoltaic microbatteries, in:The12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, USA, 2003, pp. 36-39.

3. R. Bao, P.J. Brand, D.B. Chrisey, Betavoltaic performance of radiation-hardened high efficiency Si space solar cells, IEEE Trans. Electron Devices 59. (2012) 1286-1291.

4. L.C. Olsen, P. Cabauy, B.J. Elkind, Betavoltaic powersources, Physics Today 65 (12) (2012) 35-38.

5. *Пустовалов А.А., Тихомиров А.В., Цветков Л.А.* Способ получения радионуклида никель-63. Патент РФ №2313149. Приоритет от 26.06.2006.

6. *Пустовалов А.А., Цветков Л.А.* Способ получения искусственного изотопа никель-63. Заявка на изобретение № 2014191993. Приоритет от 26.02.2014 г.,

7. M. A. Prelas, C. J. Weaver1, M. Watterman1, et. al., Progress in Nuclear Energy, aug. 2014, P. 1-121.

9. *Заддэ В.В., Пустовалов А.А., Пустовалов С.А., Цветков Л.А., Цветков С.Л.* Полупроводниковый преобразователь β-излучения в электроэнергию. Патент РФ №2452060. Приоритет от 27.05.2010.

10. *Мандругин А.А., Баранов Н.Н.* Бета-вольтаический полупроводниковый генератор электроэнергии. Заявка на изобретение № 2015128489. Приоритет от 14.07.2015 г.

11. *Мандругин А.А., Баранов Н.Н.* Бета-вольтаический полупроводниковый генератор электроэнергии и способ его изготовления. Заявка на изобретение № 2015128488. Приоритет от 14.07.2015 г.

12. *Мандругин А.А., Баранов Н.Н.* Бета-вольтаический полупроводниковый генератор электроэнергии и способ повышения его эффективности. Заявка на изобретение № 2015128490. Приоритет от 14.07.2015 г.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ НЕОДИМА И ПРАЗЕОДИМА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Матвеев П.И., Петров В.Г., Согласов И.А., Калмыков С.Н.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, 1/3, e-mail: petr.i.matveev@gmail.com

Ключевые слова: жидкостная экстракция, разделение, неодим, празеодим.

Разделение редкоземельных элементов и получение их в индивидуальном виде является сложной химико-технологической задачей. Основным промышленным методом получения РЗЭ является жидкостная экстракция.

Целью данной работы являлось определение коэффициентов распределения и разделения при экстракции нитратов празеодима и неодима следующими экстрагентами: трибутилфосфат (ТБФ), ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) и экстрагент Aliquat 336, представляющее собой четвертичное аммониевое основание. Также для этого экстрагента были проведены опыты по экстракции в присутствии водорастворимых комплексообразователей. За счёт того, что водорастворимый комплексообразователь преимущественно связывает менее экстрагируемый компонент (Nd) происходит увеличение коэффициента разделения пары празеодим-неодим. Опыты были проведены с комплексообразователями различной природы – кислотными – ЭДТА, ДТПА, лимонной кислотой, а также лигандом тетраэтилдигликольдиамидом (ТЕДГА). В случае с кислотными комплексообразователями изучалось влияние показателя кислотности на количественные параметры экстракции.

Для контроля содержания Nd и Pr в водных растворах использовались атомно-эмиссионная спектрометрия и спектрофотометрия.

В опытах с ТБФ была проведена однократная экстракция для оценки коэффициентов распределения Nd и Pr, а также промоделирован десяти ступенчатый противоточный каскад с разными соотношениями водной и органических фаз. Во всех опытах водная фаза представляла собой раствор нитратов празеодима и неодима (содержание в пересчёте на оксиды ≈300 г/л), с добавлением нитрата кальция в качестве высаливателя (содержание ≈300 г/л).

Для 1 М раствора Д2ЭГФК в додекане были построены изотермы экстракции, получены зависимости коэффициентов распределения и разделения Nd и Pr от кислотности в диапазоне от 0,1 до 1 М HNO_3. Суммарное содержание Pr и Nd в водных растворах составляло 25-40 г/л.

В случае экстрагента Aliquat 336 использовался его 0,5 М раствор в толуоле. Были построены изотермы экстракции при разных содержаниях высаливателя (140, 300, 422 г/л нитрата кальция), были проведены опыты по однократной экстракции для оценки коэффициентов распределения и по противоточной экстракции. Суммарное содержание Pr и Nd в водной фазе составляло 10-40 г/л.

В результате, коэффициент разделения пары Pr/Nd в широком диапазоне концентраций в случае экстракции чистым ТБФ составил 1,5-1,6; 1 М Д2ЭГФК 1,1-1,2; 0,5 М Aliquat 336 1,9-2,1 (Nd/Pr). При введении комплексообразователя наблюдался рост коэффициента разделения и значительное снижение коэффициентов распределения. Для ЭДТА происходит увеличении коэффициента разделения с 2,0 до 2,5. При этом ТБФ демонстрирует наибольшую ёмкость по РЗЭ, что делает его наиболее пригодным для разделения Pr и Nd.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 15-03-99646-а).

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАДИОИОДА ИЗ ВОЗДУШНЫХ ПОТОКОВ

Меркушкин А.О., Обручиков А.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: alexobruch@mail.ru, polaz@mail.ru

Ключевые слова: керамические высокопористые блочно-ячеистые сорбенты, химическое восстановление, серебро, соединения серебра, эффективность очистки, радиоиод, метилиодид.

Задачей в настоящей работе являлась разработка способов получения некоторых соединений серебра в виде однородной плёнки на поверхности пористого керамического носителя, а также проведение испытаний по улавливанию радиоактивного иодистого метила высокопористыми сорбентами на основе выбранных соединений серебра.

Исследована реакционная способность порошков хлорида, дихромата, молибдата, нитрата и оксидов серебра по отношению к парам иодистого метила в статических условиях. Показано, что соединения серебра можно расположить в следующий ряд по уменьшению скорости взаимодействия: $AgNO_3$ > $Ag_2Cr_2O_7$ > Ag_2O > Ag_2MoO_4 > > AgO >> AgCl. Идентификация продуктов взаимодействия методом рентгенофазового анализа показала, что главным продуктом взаимодействия является AgI.

Носителем для композиционного сорбента служил высокопористый блочно-ячеистый материал (ВПЯМ), представляющий собой механически прочный пористый керамический каркас на основе оксида алюминия [1]. Равномерно распределенную пленку соединения серебра на поверхности носителя получали через промежуточную стадию химического восстановления металлического Ag, которое далее переводили в необходимую форму. Условия восстановления подбирали так, чтобы содержание металлического серебра на поверхности керамики составляло 3%$_{масс.}$. Распределение серебра на поверхности керамики изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Серебряное покрытие, полученное при химическом восстановлении металла,

представлено сравнительно маленькими частицами (до 100 нм), равномерно распределенными по всей поверхности ВПЯМ. Чистоту полученных соединений на носителе подтверждали методом рентгенофазового анализа.

Методом дифференциальной термогравиметрии были определены верхние границы термической устойчивости нитрата, оксидов, молибдата и дихромата серебра. Нитрат серебра $AgNO_3$ стабилен до температуры 450°С, оксид серебра (I) Ag_2O до 150°С, дихромат серебра $Ag_2Cr_2O_7$ до 500°С. Высший оксид серебра медленно разлагается на Ag_2O и кислород при длительной выдержке уже при 75°С. Молибдат серебра Ag_2MoO_4 не разлагается вплоть до 750°С.

Для испытания были подготовлены образцы сорбентов в виде пористых шайб диаметром 30 мм и средней толщиной 6,3 мм. Средний диаметр открытых пор составлял 0,5 мм. Сорбционную способность оценивали при следующих параметрах: скорость газового потока – 1,0 л/мин; высота сорбционного слоя 31,0±0,5 мм концентрация паров метилиодида, меченного изотопом I-131, в газовом потоке – 20-25 мг/м^3; относительная влажность при 20°С – 67%; время испытания – 1 час. Все полученные сорбенты были испытаны при 20 и 100°С. Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Распределение радиоиода при t=20°С

Соединение серебра в сорбенте	Распределение удельной активности по слоям, %						Степень очистки, %
	1	2	3	4	5	проскок	
$AgNO_3$	77.6	18.1	3.7	0.2	0.1	0.2	99.8
AgO	23.8	21.7	18.4	14.5	9.8	11.9	88.1
Ag_2O	43.6	30.2	12.9	10.8	2.0	0.5	99.5
$Ag_2Cr_2O_7$	1.2	1.7	4.1	3.5	4.1	85.4	14.6

Таблица 2. Распределение радиоиода при t=100°С

Соединение серебра в сорбенте	Распределение удельной активности по слоям, %						Степень очистки, %
	1	2	3	4	5	проскок	
$AgNO_3$	98.9	0.4	0.2	0.0	0.0	0.5	99.5
AgO	91.5	1.6	0.9	0.7	0.6	4.8	95.2
Ag_2O	68.0	26.8	3.3	0.6	0.2	1.1	98.9
$Ag_2Cr_2O_7$	57.6	23.4	12.4	4.2	0.5	1.9	98.1

Анализ данных таблиц показал, что степень очистки больше 99% характерна для образцов, содержащих $AgNO_3$, как при комнатной температуре, так и при 100°С, а также для Ag_2O при комнатной температуре. Во всех случаях степень очистки при 100°С выше, чем при комнатной температуре за исключением сорбентов с высшим оксидом серебра, который, очевидно, разлагается с образованием менее реакционноспособного AgO. Следует также отметить, что $Ag_2Cr_2O_7$ можно использовать для локализации радиоактивного иодистого метила только при высоких температурах, так как степень очистки при 20°С составляет 14.6%.

ЛИТЕРАТУРА

Грунский В.Н., Беспалов А.В., Гаспарян М.Д., Стародубцева О.В., Лукин Е.С. Высокопористые проницаемые ячеистые керамические материалы с использованием шликера на основе алюмосиликатных связующих. Огнеупоры и техническая керамика, 2012, № 4-5, с. 45-48.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КАК МЕТОД УТИЛИЗАЦИИ РАДИОЛИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА НА ОБЪЕКТАХ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ

Морозова М.А., Пак Ю.С, Иванова Н.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9, Россия, e-mail: www.muctr.ru; samdor@rctu.ru

Ключевые слова: гетерогенный катализ, окисление водорода, гидрофобный катализатор, радиолитический водород.

Образование радиолитического водорода и проблемы, с этим связанные, являются общими для всех отраслей атомной энергетики и промышленности, в которых в качестве технологического продукта используется вода или водные растворы, находящиеся в поле ионизирующего излучения. Такие процессы происходят в контурах ВВЭР, РБМК, кипящих реакторов, где вода применяется в качестве теплоносителя и замедлителя, в контейнерах для перевозки отработавшего топлива, где вода применяется в качестве теплоносителя и биологической защиты, в бассейнах для выдержки отработавших ТВС на АЭС. Удаление водорода или снижение его концентрации ниже предела самовоспламенения является сложной технической задачей, решение которой в значительной степени зависит от заданных условий. Одновременно присутствие в составе газа радиоактивного изотопа водорода (трития) требует от процесса соответствия требованиям радиационной и экологической безопасности. С этой точки зрения именно утилизация водорода с последующей возможностью выделения, концентрирования и захоронения трития является наиболее предпочтительной.

В настоящее время при эксплуатации ядерных установок в России система газоочистки призвана осушать газы, удалять радионуклиды, и избавлять контур от взрывоопасных газов и их смесей. Для обеспечения взрывобезопасности предусмотрен узел сжигания водорода (УСГС). Окисление происходит в каталитических аппаратах на гидрофильных платиновых катализаторах различных типов, что предполагает нагрев реактора выше точки кипения воды с целью предотвращения конденсации водяного пара на активных центрах катализатора. Наиболее важной и трудной технической за-

дачей, решаемой при их конструировании, является обеспечение заданной температуры в зоне реакции, вследствие низкой теплопроводности слоя катализатора [1]. Температура процесса обычно превышает 600 ^{O}C, эффективность окисления составляет 99 %, концентрация водорода на выходе из контактного аппарата не превышает 0,02 об. %. Из-за значительного теплового эффекта реакции высокое содержание водорода во входящем потоке приводит к перегреву катализатора и падению эффективности окисления, поэтому необходимо постоянное разбавление парогазовой смеси. Наиболее значимым аспектом обеспечения водородной безопасности является безопасная и надежная работа контактного аппарата на узле сжигания водорода.

В качестве альтернативы представленным методам высокотемпературного окисления водорода можно рассматривать низкотемпературное (до 100 ^{O}C). Данная технология позволяет существенно снизить температуру процесса, что сокращает энергозатраты и упрощает требования к используемым материалам контактного аппарата. На кафедре технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. совместно с английской фирмой UKAE был разработан каталитический конвертор водорода [2], принципиальным отличием которого является идея отвода тепла непосредственно из реакционного объема теплоносителем (водой). Однако предполагается применение гидрофобных катализаторов, активные центры которых защищены от возможной деактивации сконденсированными парами воды. Наиболее успешные результаты в создании гидрофобных катализаторов для процесса окисления водорода в России были получены группами ученых, которые используют катализаторы типа Pt/СДВБ (платина на гидрофобном носителе), к данному типу катализаторов относится и разработанный в РХТУ имени Д.И. Менделеева гидрофобный платиновый катализатор РХТУ-3СМ [3].

В настоящей работе изучен процесс низкотемпературного окисление низких концентраций водорода в потоках кислорода и воздуха в конверторе на основе гидрофобного платинового катализатора РХТУ-3СМ. Исходя из результатов серии предварительных экспериментов, были выбраны следующие условия проведения процесса – поток воздуха 6 л/ч (поток кислорода в его составе 1,2

л/ч), температура 30 ^{O}С, поток орошающей воды 2,8 л/ч. Основной целью исследований являлось, сохраняя высокую эффективность окисления, добиться как можно более широкого диапазона концентраций водорода на входе в конвертор. Были получены данные о том, что изменение концентрации водорода в питающем потоке от 2% до 750 ppm не влияет на эффективность окисления, которая составляет около 99,9 %. При этом нет необходимости в изменении параметров работы конвертора или предварительной подготовке газового потока.

Данный эксперимент показывает возможность удаления радиолитического водорода из потока воздуха рабочей зоны, как при его постоянных низких значениях, так и при потенциально возможных аварийных скачках концентрации без изменения рабочих параметров аппарата. Образующаяся вода, в свою очередь, локализуется в реакционном объеме, а затем должна быть переработана с целью концентрирования и уменьшения объема радиоактивных отходов. Рассматриваемая технология предусматривает не только окисление примесей водорода в воздухе с высокой степенью эффективности, но и локализацию образующегося водяного пара в жидкой фазе, предотвращая возврат потенциально содержавшегося в водороде радиоактивного изотопа (трития) в атмосферу.

Таким образом, привлекательным и перспективным является практическое применение низкотемпературного каталитического окисления в качестве метода для утилизации газообразных тритий-дейтерий содержащих отходов, а также взрывоопасной гремучей смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бекман И.Н.* Ядерная индустрия. Курс лекций. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2005. с. 436-450.

2. Патент РФ №2384521

3. *Никитин Д.М.* Разработка способа приготовления гидрофобного платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой. Диссертация на соискание степени КХН. – М.. РХТУ. 2006

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНОГО ТОРИЕВОГО ТОПЛИВА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Наумов В.С.

ИАТЭ НИЯУ МИФИ,
Россия, 249031, Обнинск, e-mail: valnau387@yandex.ru

Ключевые слова: топливный цикл, электродные потенциалы, катодные осадки.

Разработка ториевого топливного цикла ядерной энергетики актуальна как в плане концепции общего развития ядерной энергетики так и в плане разработки конкретных топливных циклов. Применение тория в сочетании с плутонием решает такие важные проблемы, как снижение накопления долгоживущих трансплутониевых нуклидов в топливе, повышение экологической безопасности и надежности ядерного топливного цикла. В зависимости от степени проработки и реальной возможности реализации ториевого топливного цикла строится концепция его использования в том или ином типе реакторов.

Цель работы – показать возможность реализации топливного цикла на основе тория с использованием пироэлектрохимических методов.

В литературе имеется сведения по исследованию физико-химического и электрохимического поведения тория в расплавах галогенидов щелочных металлов (ГЩМ). Известно, что диффузионный потенциал тория при содержании его хлоридов 0,02 – 0,05 мол. долей составляет -0,4 – 1,4 мВ в LiCl; -0,3 и -1,2 мВ (NaCl и KCl); -0,3 – 1,0 мВ (CsCl) соответственно. Измерение ЭДС гальванических элементов $Th_{(тв.)}$ | N $ThCl_{4(распл.)}$ + (1 – N) MCl | MCl | $Cl_{2\,(газ)}$, С показало, что концентрационная эависимость ЭДС такой ячейки аппроксимируется линейными уравнениями. Их значения в зависимости от температуры и состава расплава при содержании его хлоридов (в расплавах ГЩМ индивидуального состава) 10^{-3}- 10^{-2} мол. долей имеют значения 2,35-2,75 В, а в эквимольных смесях хлоридов 2,45 – 2,65 В. При этом формальный окислительно-восстановительный потенциал системы Th(IV) / Th(II) может быть оценен по следующим уравнениям:

$E^*_{Mz\ ThCl4} = 3{,}200 - 6{,}71 \cdot 10^{-4}\ T \pm 0{,}03$ В,

$E^*_{Mz\ ThCl2} = 3{,}010 - 6{,}55 \cdot 10^{-4}\ T \pm 0{,}03$ В,

$E^*_{Mz\ Th(IV)/Th(II)} = -3{,}39 - 6{,}88 \cdot 10^{-4}\ T \pm 0{,}04$ В,

а её константа равновесия из уравнения $\lg K^* = -0{,}356 + 3750/T$.

Равновесные электродные потенциалы тория в расплавленном электролите, содержащем 11,2 мол. % тория, в интервале температур 653-800 К описываются относительно хлорного электрода сравнения эмпирическим уравнением $E = -3{,}092 + 6{,}5 \cdot 10^{-4}\ T \pm 0{,}01$ В. Эти результаты хорошо согласуются с наблюдениями и закономерностями по электроосаждению катодных продуктов (металлов и диоксида урана).

Так при электролитическом получении катодных осадков UO_2-ThO_2 из расплавленного электролита LiCl – KCl было показано, что улучшение физико-химические свойства топлива, в частности, повышение его плотности может происходить за счет протекания в расплаве обменной реакции типа

$UO_{2\ т} + YMCl_{4(распл.)} = YMO_2\,(1 - Y)UO_{2(тв.р)} + YMCl_{4(распл.)}$.

Однако достигаемая в этом случае концентрация ThO_2 в оксидной фазе не превышала 52 мол.%, в то время как в ядерном топливе она должна составлять 80 – 90 мол.%. Замена расплава LiCl – KCl на NaCl – KCl при одновременном повышении температуры с 450° С до 700° С не приводило к увеличению содержания ThO_2 в катодных осадках UO_2 – ThO_2. Также не удалось получить твердые растворы с более высокой концентрацией ThO_2 в объеме расплавов LiCl – KCl и NaCl – $MgCl_2$, содержащих $ThCl_4$. Вероятно, ограниченная растворимость ThO_2 в UO_2 (~50 мол.%) обусловлена термодинамикой реакции образования твердых растворов, условная константа равновесия которой близка к единице.

Наряду с двухкомпонентными твердыми оксидными растворами, в качестве ядерного горючего могут использоваться трех и более компонентные системы. Однако данные об их электролитическом выделении из солевых расплавов отсутствуют. Остается неясным вопрос, можно ли получить катодные осадки состава UO_2 – ThO_2 заданного состава и заданной плотности из хлоридных расплавов. Пока отсутствуют сведения о структуре катодных осадков UO_2 – ThO_2 и особенностях их получения на катоде.

При оценке применения тория в ядерной энергетике рассматриваются следующие варианты топливных циклов:

- уран-плутоний-урановый (топливо $^{235}UO_2$ -PuO_2- $^{233}UO_2$);
- уран-торивый (топливо $^{235}UO_2$ – ThO_2);
- уран-торивый (сплав U – Th).

Так как все эти композиции обладают высокими температурами плавления, вполне логично рассматривать возможности их получения пирохимическими способами, например, в расплавленных солевых системах.

В заключение можно отметить, что для старта разработки пирохимических технологий (или некоторых переделов) производства и регенерации топливных композиций на основе тория есть все необходимые предпосылки, т.е.:

достаточные знания физико-химических свойств тория и его соединений в ряде наиболее важных растворителей в широком интервале температуры;

глубокие знания физико-химических свойств практически всех компонентов топлива в ThТЦ, включая актиниды и нуклиды деления;

большой опыт разработки высокотемпературных процессов получения и регенерации МОХ-топлива реакторов на быстрых нейтронах;

большой опыт разработки автоматизированного и дистанционно обслуживаемого оборудования для производства и регенерации МОХ-топлива РБН, а также для изготовления твэлов и ТВС методом виброуплотнения порошков.

Таким образом, имеющийся объем информации по торию уже сейчас позволяет высоко оценивать перспективность применения пироэлектрохимических процессов в ThТЦ, а имеющиеся сведения о физико-химических свойствах тория и его соединений в высокотемпературных электролитах позволяют говорить о потенциальной возможности реализации пироэлектрохимической переработке ториевого топлива с использованием солевых расплавов и получении компактного продукта в виде оксида или металла.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ $^{99}M_O$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРОВ КАПРИНГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ В СПИРТАХ

Наумов А.А., Голецкий Н.Д, Зильберман Б.Я., Кудинов А.С., Пузиков Е.А., Мурзин А.А.

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр-т, 28;
e-mail: goletsky@khlopin.ru

Ключевые слова: молибден-99, экстракция, концентрирование, гидроксамовые кислоты, н-спирты.

Наиболее используемым способом получения ^{99}Mo является его выделение из облученных в реакторе U-Al мишеней с обогащениием 20 – 90% ^{235}U. После ее растворения выделяют ^{99}Mo с применением сочетания экстракции, сорбции и/или сублимации. Растворение U-Al мишени в HNO_3 целесообразно проводить в присутствии малых количеств $Hg(NO_3)_2$ и HF, после чего выделить ^{99}Mo экстракцией.

Работа посвящена изучению возможности экстракционного концентрирования ^{99}Mo из азотнокислых растворов облученных U мишеней с применением растворов гидроксамовых кислот (ГК) в н-спиртах или их смесях с парафинами на примере капрингидроксамовой кислоты (КГК).

Экстракция Mo растворами бензо-, каприн- и лаурилгидроксамовых кислот представлена на рис. 1. Для логарифмической зависимости коэффициента распределения Mo(D_{Mo}) от общей концентрации КГК и ЛГК (рис. 1) характерен S-образный характер (кривая для КГК), что вызвано связанностью части ГК в комплекс с Mo при низкой ее концентрации. Угловой коэффициент касательной равен 2,7. Для определения состава комплексов Mo с ГК необходимо учесть экстракцию Mo спиртом. Концентрация последнего в смеси с парафинами пропорционально повышает D_{Mo} для БГК и ЛГК и понижает его для КГК. При этом D_{Mo} убывает пропорционально росту концентрации HNO_3, что характерно для катионообменных и хелатирующих процессов. Выше 4 моль/л HNO_3 ГК заметно разрушаются уже при 20 ^{o}C.

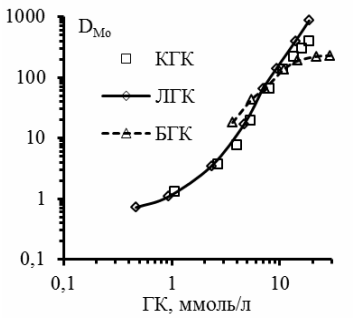


Рис. 1. Влияние концентрации ГК в гептаноле на экстракцию Mo (n = O:B = 1). *Водная фаза: 2 моль/л HNO_3; исходная концентрация Mo 1,25 ммоль/л*

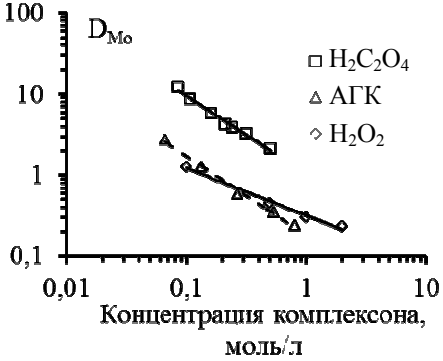


Рис. 2. Влияние лигандов на реэкстракцию Mo. *Орг. фаза: 9,4 ммоль/л ЛГК в н-деканоле, 1,25 ммоль/л Mo (исх.). Водная фаза: 2 моль/л HNO_3*

Наиболее эффективными при реэкстракции Mo оказались H_2O_2 и АГК. С ростом концентрации лиганда D_{Mo} убывает в степени -0,5 для H_2O_2 и -1 в случае АГК (рис. 2). Однако, они менее термически устойчивы по сравнению с более слабой $H_2C_2O_4$. При этом их комплексообразующее действие недостаточно для практического использования. Поэтому необходимо разрушить ГК в водной и/или органической фазе нагреванием в присутствии HNO_3, что отражено в табл. 1.

Таблица 1. Кинетика разложения некоторых гидроксамовых кислот в эмульсии при 50 °C

τ мин	Концентрация ГК, ммоль/л			
	БГК		КГК, ЛГК	
	2 моль/л HNO_3	н-деканол (HNO_3)	н-деканол (HNO_3)	
0	0,0	58,4	18,5	18,5
10	18,1	17,8	17,4	17,1
15	13,5	13,0	14,3	13,4
20	9,6	8,3	9,3	8,9
25	6,1	4,3	2,9	5,7
30	3,0	2,0	<0,1	0,8
35	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

На практике реэкстракция Mo определяется более высокой термической устойчивостью его комплексов с ГК, вследствие чего

температуру процесса приходится повысить до 90 °С и использовать сочетание обоих приемов.

Были испытаны динамический и статический методы концентрирования и очистки ^{99}Mo. В первом случае экстракцию Mo проводили раствором 11 ммоль/л КГК в н-октаноле с использованием автоматизированного экстракционного стенда, размещенного в боксе Б-17-НЖ, на одном 12-стунчатом центробежном экстракторе МЦЭ-30-12. Модельный исходный раствор облученного блока Л2К содержал, моль/л: HNO_3 – 2; Al – 1,2; U – 0,017; Fe – $5\cdot10^{-3}$; Hg – 10^{-3}; Mo – $8{,}4\cdot10^{-5}$, а также ^{99}Mo – 1 МБк/л и ^{125}I – 5,5 МБк/л.

Перед экстракцией Mo исходный раствор обрабатывали раствором 0,6 моль/л аскорбиновой кислоты с 0,6 моль/л $N_2H_5NO_3$ для восстановления Fe(III) до неэкстрагируемого Fe(II). После экстракции Mo с концентрированием в 10 раз экстракт промывали раствором 2 моль/л HNO_3, после чего Mo реэкстрагировали раствором 2,5 моль/л.

H_2O_2 в 2 моль/л HNO_3. Общая продолжительность опыта составила 6 ч. В ходе опыта более 98% Mo было выведено в реэкстракт с концентрированием в 15 раз. Коэффициент очистки от Al составил $> 4\cdot10^4$, от Fe $> 1{,}3\cdot10^3$, от I $> 7\cdot10^1$, от U $\sim 5\cdot10^2$, от Hg – $2{,}5\cdot10^3$.

Для повышения концентрирования ^{99}Mo и сокращения длительности процесса, а также потерь при пусках и остановках, был проведен опыт в статическом режиме с использованием делительных воронок вместимостью 2 л и 25 мл на экстракции и реэкстракции, соответственно. Модельный исходный раствор содержал, моль/л: HNO_3 – 1,2; Al – 1,2; Fe – $5\cdot10^{-3}$; U – 0,11; Hg – 10^{-3}, ^{239}Pu – $1{,}4\cdot10^{-4}$, Mo – $3{,}2\cdot10^{-5}$, а также ^{99}Mo – 15 МБк/л и ^{125}I –5,2 МБк/л, ^{239}Np – 4,1 МБк/л. Схема опыта представлена на рис. 3.

Исходный раствор перед экстракцией Mo также подвергали восстановительной обработке. Экстракцию Mo проводили раствором 27 ммоль/л КГК в 20% н-деканоле с изопаром-М с концентрированием в 18 раз.; экстракт промывали два раза раствором 0,5 моль/л HNO_3. Реэкстракцию Mo проводили раствором 5 моль/л HNO_3 при температуре 90 °С двумя способами в течение 0,5 ч. В одном из них Mo был выведен в 2 реэкстракта, причем в первый из них было выведено 88% Mo с общим концентрированием в 180 раз. Общая длительность процесса составила 2 ч.

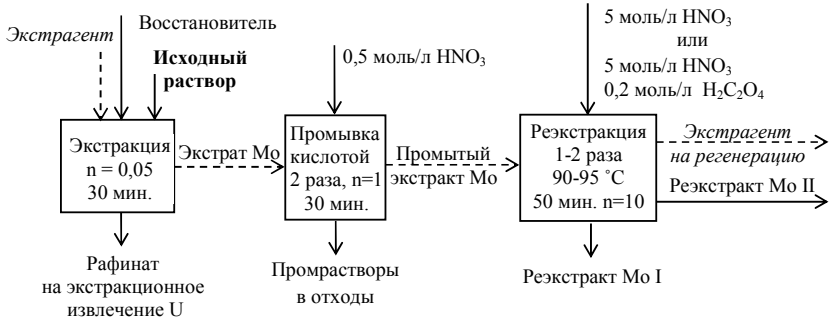


Рис. 3. Схема опыта в статическом режиме

Коэффициент очистки составил: от U ~ $1{,}5\cdot10^6$, от ^{125}I ~ 850, от $^{239}Pu > 10^5$, от $^{239}Np > 10^6$, от Al > 10^6, от Fe – $4{,}6\cdot10^4$, от Hg ~ $2\cdot10^4$. Во второй реэкстракт было выведено 8% Mo с концентрированием в 16 раз. По другому способу проводили однократную реэкстракцию Mo с добавлением в раствор 0,2 моль/л $H_2C_2O_4$ при эффективности 97%. Отмывка полученного реэкстракта разбавителем (20% н-деканол в изопаре-М) при *n*=1 повышает очистку от иода в 3 раза. Исследуются пути сокращения потерь ^{99}Mo с отходами.

РАСЧЕТ АКТИВНОСТИ НИТРАТА УРАНИЛА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ

Нехаевский С.Ю., Очкин А.В., Меркушкин А.О.

РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл. 9
e-mail: 1301796.mail.ru; ochkin@rctu.ru

Ключевые слова: нитрат уранила, азотная кислота, термодинамические активности, смешанные растворы.

Переработка отработавшего топлива ядерных реакторов проводится с помощью ПУРЕКС-процесса с использованием экстракции три-н-бутилфосфатом из углеводородного разбавителя. Органическая фаза с точки зрения термодинамики может рассматриваться как пятикомпонентная система H_2O-HNO_3-$UO_2(NO_3)_2$-ТБФ-разбавитель. Для расчета равновесия в этой системе необходимо определять активности кислоты и нитрата уранила в трехкомпонентных смесях H_2O-HNO_3-$UO_2(NO_3)_2$. Активности кислоты по давлению паров были найдены в [1]. Теория таких систем с использованием уравнения Питцера предложена в [2]. По экспериментальным данным и по расчетам для двух значений констант в уравнениях Питцера вычислены три значения активности кислоты и среднее значение a_{2m}.

Метод расчета равновесия в аналогичных тройных системах был предложен Микулиным [3] с использованием правила Здановского

$$m_1/ m_1^* + m_2/ m_2^* = 1 \qquad (1)$$

где m_1 и m_2 – молальности электролитов 1 и 2 в смешанном растворе с активностью воды a_w, m_1^* и m_2^* – их же молальности в их чистых растворах при той a_w. Активности в смешанных растворах находятся по уравнениям

$$\gamma_1 = \nu_1 \cdot \gamma_1^* \cdot m_1^* / (\nu_1 \cdot m_1 + \nu_2 \cdot m_2) \qquad (2а)$$

$$\gamma_2 = \nu_2 \cdot \gamma_2^* \cdot m_2^* / (\nu_1 \cdot m_1 + \nu_2 \cdot m_2) \qquad (2б)$$

где ν_i – число ионов, на которые диссоциирует в растворе электролит. В применении к рассматриваемым смесям: $\nu_1 = 2$ для азотной кислоты и $\nu_1 = 3$ для нитрата уранила.

Расчет по уравнениям (2а) и (2б) с использованием литературных данных для систем, описанных в [1], позволил определить альтернативное значение активности кислоты [4].

Кроме того, были определены активности кислоты по данному методу в 121 смешанном растворе.

В результате проведенных расчетов удалось решить три задачи:

1. По результатам экспериментальных данных и расчетов по уравнениям Питцера определены средние значения активности кислоты a_{2m}, которые могут быть рекомендованы для расчетов в смешанных растворах.

2. Средние значения a_{2m} сравнены с величинами a_{ac}, полученными для тех же концентраций нитрата уранила и кислоты, вычисленными по правилу Здановского. Средние квадратичные относительные отклонения двух величин составили 3,3%.

3. Для различных концентраций нитрата уранила в 121 смешанном растворе были вычислены средние ионные коэффициенты активности γ_U для различных концентраций кислоты с использованием правила Здановского. По этим значениям найдено уравнение для расчета γ_U в смешанных растворах, которые могут быть использованы при расчете экстракционного равновесия.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Davis W., Lawson P.S., de Bruin H.J., Mrochek J. J. Physical. Chem. 1965. V. 69. P.1904.

2. Yu Yang-Xin et al. J. Radioanal. Nuclear Chem. 2001. V.245. P. 581.

3. *Микулин Г.И., Вознесенская И.Е.* В кн. “Вопросы физической химии растворов электролитов”. Под ред. Г.И.Микулина. Л.: – Химия, 1968. С. 304.

4. *Очкин А.В., Меркушкин А.О., Нехаевский С.Ю., Тюпина Е.А.* Расчет активности уранил нитрата и азотной кислоты в системе H_2O-HNO_3-$UO_2(NO_3)_2$-ТБФ-разбавитель с использованием правила Здановского. Радиохимия. 2016. Т. 58, в печати.

ТЕХНОЛОГИЯ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ОПАСНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ

Папынов Е.К.[1,2], Шичалин О.О.[1,2], Белов А.А.[2], Майоров В.Ю.[1], Модин Е.Б.[2], Гридасова Е.А.[2], Кобыляков С.П.[2], Сокольницкая Т.А.[1], Тананаев И.Г.[1,2], Авраменко В.А.[1,2]

[1]*Институт химии ДВО РАН,*
Россия, Владивосток, 690022, Пр-т 100 лет Владивостоку, 159,
e-mail: chemi@ich.dvo.ru

[2]*Дальневосточный федеральный университет,*
Россия, Владивосток, 690091, Суханова, 8, e-mail: schoolNS@dvfu.ru

Ключевые слова: иммобилизация радионуклидов, керамические матрицы, высокоплотные компаунды, искровое плазменное спекание, твердые радиоактивные отходы.

Конструктивным подходом при безопасном обращении с радиоактивными отходами (РАО) является метод иммобилизации радионуклидов в твердые матрицы различного типа: цементные, полимерные (в том числе и битумные), стеклообразующие и керамические [1]. К наиболее надежным, по скорости выщелачивания радионуклидов, относятся стеклообразующие и керамические матрицы. Однако, с точки зрения долговременной экологической безопасности, керамика является более востребованной ввиду высокой химической устойчивости и термической стабильности [2].

В настоящей работе рассмотрена возможность применения технологии искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering (SPS)), как наиболее перспективного метода для получения высокопрочных компаундов на основе алюмосиликатной керамики (цеолитов), для иммобилизации радионуклидов. Уникальность технологии SPS заключается в способе нагрева, который осуществляется электрическим током, при его пропускании через пресс-форму и размещенный в ней порошковый материал [3]. В этих условиях принудительно подается электрический импульс: мощность до 100 кДж, периодичность от 3.3 до 326.7 мс и частота 50 Гц. Преимуществом SPS технологии перед традиционными методами порошковой металлургии является высокая скорость разогрева материала и короткая продолжительность цикла [3].

В представляемой работе объектом исследования явились плотные керамические компаунды (матрицы), полученные SPS консолидацией порошков цеолитов содержащих адсорбированные ионы цезия (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики керамических образцов, синтезированных методом SPS при различных температурах

T, °C	700	800	900	1000	1100
$S_{уд}$ (БЭТ), $м^2/г$	17,6	12,6	1,4	0,1	0,1
$\rho_{каж}$, $г/см^3$	1,377	1,420	2,035	2,429	2,429
Модуль Юнга, МПа До (После) выщелачивания	22 (6)	27 (8)	123 (43)	503 (366)	489 (313)

В ходе работы определены оптимальные условия SPS синтеза алюмосиликатной керамики в зависимости от требуемых характеристик. Установлено, что в области невысоких температур (в пределах 700-800 °C) происходит равномерное спекание порошка цеолита по границам контактов частиц, при этом сохраняется их форма и размер (рис.1*а, б*). В этом случае керамика имеет пористую структуру «внутреннего» и «внешнего» типа за счет естественных пор цеолита и пор при межчастичном взаимодействии и упаковки частиц (табл.1, рис.2*б*). Выявлено, что высокотемпературная SPS обработка (свыше 800 °C) приводит к разрушению пористой структуры, в виду роста частиц, их деструкции и сплавления. Образуется компаунд монолитной структуры (рис. 1*в*) с высокой мех. прочностью, модуль упругости превышает 500 МПа (табл. 1).

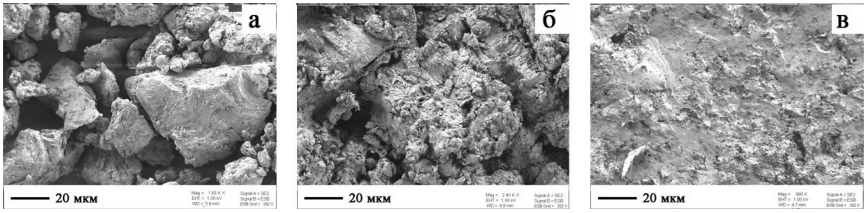


Рис. 1. СЭМ-изображения исходного порошка цеолита (*а*) и образцов керамики полученных методом SPS при 800 °C (*б*) и 900 °C (*в*), давление при спекании 25 Мпа

В работе проведена оценка скорости выщелачивания ионов цезия из исследуемых образцов (рис. 2). Показано, что керамические компаунды высокотемпературного SPS синтеза, характеризуется высокой прочностью связывания ионов цезия, по сравнению с порошком исходного материала и низкотемпературной керамикой. Десорбция цезия из объема таких образцов минимальна (рис. 2).

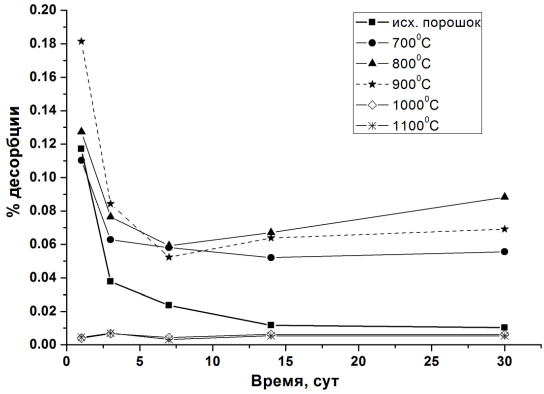


Рис. 2. Скорость выщелачивания ионов цезия из керамических матриц, полученных SPS синтезом при различных температурах

Таким образом, очевидно, что применение технологии искрового плазменного спекания в высокотемпературных режимах, может быть рекомендовано для консолидирования порошковых материалов, содержащих опасные радионуклиды (например, отработанные сорбенты, насыщенные радиоактивным цезием), в твердые компаунды, которые пригодны для длительного и безопасного хранения.

Работа выполнена в рамках проекта по теме госзадания № 0265-2014-0001, и, частично, при поддержке ДВФУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Булатов В.И., Калюжная Т.А., Кузубова Л.И., Лаврик О.Л.* Радиоактивные отходы: экологические проблемы и управление: библиогр. обзор в 3 ч . Ч. 2. Хранение радиоактивных отходов. Н., 1998. – 229 с.

2. *Trocellier P., Delmas R.* Chemical durability of zircon // Nucl Instr and Met in Phys Res Bull. 2001. V. 181. P. 408-412.

3. *Tokita M.* Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology // J Soc Pow Tech Jay.1993; 30:790-04.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБЕДНЁННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА

Пашкевич Д.С.

Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

ООО «Новые химические продукты»,
191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 11
e-mail: Pashkevich-DS@yandex.ru

Ключевые слова: Обеднённый гексафторид урана, фтористый водород, горение.

При изотопном обогащении урана в ядерном топливном цикле в качестве побочного продукта накапливается гексафторид урана, обеднённого по изотопу ^{235}U (ОГФУ). В настоящее время в мире накоплено до 2 млн. тонн ОГФУ, в том числе в России до 1 млн. тонн. ОГФУ является веществом 1 класса опасности, летучим и склонным к гидролизу. Переработка ОГФУ с получением удобных для хранения оксидов урана является актуальной задачей.

В тоже время в состав ОГФУ входит фтор, который необходим при производстве промышленных фторсоединений – HF, UF_6, Na_3AlF_6 при производстве алюминия, озонобезопасных хладонов, фторполимеров, электронных газов и т.д. Основным фторирующим агентом в современной промышленности является безводный фтористый водород (БФВ). Его производят сернокислотным разложением природного CaF_2, ресурсы которого в России исчерпаны. Поэтому целесообразно разрабатывать технологии конверсии ОГФУ с получением БФВ.

В настоящее время единственным промышленным методом переработки ОГФУ является разработанная французской компанией «Арева» технология двустадийного пирогидролиза:

$$UF_{6\,газ} + 2H_2O_{газ} \rightarrow UO_2F_{2\,тв} + 4HF_{газ},\ T = 250\text{-}400^oC; \quad (1)$$

$$3UO_2F_{2тв}+3H_2O_{газ}+H_{2газ}\rightarrow U_3O_{8тв}+6HF_{газ}+H_2O_{газ},\ T=450\text{-}600^oC \quad (2)$$

Реакции (1) и (2) проводят при избытке воды и продуктами процесса являются U_3O_8 и 70% водный раствор HF.

Смеси воды и фтористого водорода отличаются высокой коррозионной активностью. Поэтому для процессов (1) и (2), в которых

тепло в зону реакции подводят от стенки реактора, компанией «Арева» разработаны специальные корозионно устойчивые марки сталей.

Технология компании «Арева» внедрена по лицензии на АО «ПО «Электрохимический завод», где создана установка W-ЭХЗ. На этой установке 70% плавиковую кислоту ректификуют с получением БФВ и 40% плавиковой кислоты, которая является азеотропным раствором. Для производства F_2 и UF_4 необходим безводный фтористый водород. Поэтому с помощью метода (1-2) замкнуть ядерный топливный цикл по фтору не удаётся.

В АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ») разработана технология получения SiH_4 и синтетического CaF_2:

$$UF_{6\,газ} + H_{2\,газ} + F_{2\,газ} \rightarrow UF_{4\,тв} + HF_{газ}; \quad (3)$$

$$UF_{4\,тв} + SiO_{2\,тв} \rightarrow UO_{2\,тв} + SiF_{4\,газ}; \quad (4)$$

$$SiF_{4газ}+(2CaH_2+LiCl+KCl)_{эвтл}\rightarrow SiH_{4газ}+2CaF_{2тв}+(LiCl+KCl)_{эвт}. \quad (5)$$

Трудности при коммерческом освоении технологи (3-5) связаны с высокой производственной себестоимостью получаемого моносилана, рыночная цена которого составляет около 80$ за килограмм. Расходный коэффициент по CaH_2 в (5) составляет порядка 3, а стоимость этого вещества – порядка 50$ за килограмм.

АО «Кировочепецкий химический комбинат» и АО «ВНИИХТ» разработали технологию фторирования ОГФУ хлороранических соединений, например:

$$UF_{6\,газ} + C_2Cl_{4\,газ} \rightarrow UF_{4\,тв} + C_2Cl_4F_{2\,газ}\,, \quad (6)$$

$$C_2Cl_4F_{2\,газ} + HF_{газ} \rightarrow C_2Cl_3F_{3\,газ} + HCl_{газ}, \quad (7)$$

$$C_2Cl_3F_{3\,газ} + Zn_{тв} \rightarrow C_2ClF_{3\,газ} + ZnCl_{2\,тв}, \quad (8)$$

$C_2ClF_3 \rightarrow$ фторопласты 3, 3М, 32Л, каучук СКФ-32, и др. (9)

Этот метод обладает рядом недостатков. Во-первых, извлечение фтора из ОГФУ осуществляется лишь на 30%. Во-вторых, требуется дальнейшая переработка UF_4 для получения удобных при хранении оксидов урана. В-третьих, производство хлоруглеродов в России сокращается и сырьевая база метода неустойчива.

В АО «Сибирский химический комбинат» исследован процесс переработки ОГФУ с помощью плазмотрона:

$$UF_{6\,газ} + H_2O_{газ} + H_{2\,газ} \rightarrow UO_{2\,тв} + HF_{газ}\,; \quad (10)$$

$$UF_{6\,газ} + H_{2газ} \rightarrow UF_{4\,тв} + HF_{газ}\,. \quad (11)$$

В экспериментах использовали плазмотрон постоянного тока ЭДП109/200 с вольфрамовым катодом и медным анодом.

При испытаниях было установлено, что ресурс электродов составляет единицы и десятки часов, а соединения урана загрязнялся продуктами коррозии электродов.

В ООО «Новые химические продукты» (ООО «НХП») разработаны научные основы технологии получения БФВ из его водного, в том числе азеотропного, раствора. Предложенный метод может быть использован для совершенствования технологии W-ЭХЗ. Суть метода заключается в восстановлении воды углеродом п ри температуре порядка 1500К, когда HF остаётся стабильным:

$$C_{тв} + HF_{газ} + H_2O_{газ} \rightarrow CO_{газ} + H_{2газ} + HF_{газ}. \quad (12)$$

Процесс (12) был исследован на лабораторной установке с реактором со стационарным слоем порошкообразного графита. Испарённую плавиковую кислоту подавали внутрь слоя графита.

Реакция восстановления воды углеродом является эндотермической (132 кДж), поэтому для поддержания в зоне реакции температуры на уровне 1500К в неё наряду с испарённой плавиковой кислотой подавали кислород:

$$C_{тв} + HF_{газ} + H_2O_{газ} + O_{2\,газ} \rightarrow CO_{газ} + CO_{2\,газ} + H_{2газ} + HF_{газ}. \quad (13)$$

Было установлено, что фтористый водород остаётся стабильным в условиях процесса, конверсия воды достигала 90-95%, фториды и оксифториды углерода (CF_4, COF_2) не образуются.

Таким образом, способ (13) может стать основой промышленной технологии получения БФВ из его водных растворов, в том числе азеотропного.

В ООО «НХП» также проведены работы по научному обоснованию способа получения БФВ из летучих фторидов, в том числе ОГФУ, в пламени водородсодержащего топлива и кислородсодержащего окислителя, например:

$$UF_{6\,газ} + 3H_{2\,газ} + O_{2\,газ} \rightarrow UO_{2\,тв} + 6HF_{газ} + 583\ кДж, \quad (14)$$

Термодинамическими расчётами показано, что в системе элементов U-F-H-O при соотношении компонентов 1:6:6:2 соответственно в состав термодинамически равновесной смеси при температуре 1000-2000К входят практически только UO_2 и HF.

Предложенный способ был успешно опробован в лабораторных условиях на ряде летучих фторидов, таких, как CF_4, SF_6, WF_6 и других. Это позволяет надеяться, что способ (14) может стать основой для промышленной переработки ОГФУ.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НОВЫМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Петров В.Г., Сеник Н.Н., Егорова Б.В., Андреади Н.Г., Митрофанов А.А., Калмыков С.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991 Москва, Ленинские горы, 1/3, e-mail: vladimir.g.petrov@gmail.com

Ключевые слова: экстракция, редкоземельные элементы, фосфорорганические экстрагенты.

За счет своих уникальных физических свойств редкоземельные элементы (РЗЭ) находят широкое применение в различных отраслях промышленности и технологии: в радиоэлектронике, в энергосберегающих технологиях, экранах мобильных устройств, атомной технике, машиностроении, химической промышленности, металлургии, стекольном производстве и др. Для многих из упомянутых областей применения необходимы чистые соединения индивидуальных РЗЭ. Схожесть химических свойств РЗЭ делает их разделение трудоемкой задачей. Основным промышленным методом решения данной задачи является жидкость-жидкостная экстракция. Среди широкого класса экстрагентов наиболее эффективными являются фосфорорганические лиганды.

Целью работы являлось изучение экстракционных свойств новых фосфорорганических экстрагентов (производные алкил- и арил- фосфорной и фосфоновой кислот) по отношению к РЗЭ. Известно, что при использовании кислотных экстрагентов экстракция протекает по ионообменному механизму. Для определения стехиометрии образующихся комплексов и констант экстракции были установлены зависимости коэффициентов распределения от pH и концентрации лиганда. Тангенс угла наклона таких зависимостей указывает на стехиометрию образующегося соединения **M:*n*L**:

$$Me^{3+} + (3-n)NO_3^- + n(HL)_2 = Me(NO_3)_{3-n}(HL_2)_n + nH^+$$

$$K_{ex} = \frac{[Me(NO_3)_{3-n}(HL_2)_n][H^+]^n}{[Me^{3+}][NO_3^-]^{3-n}[(HL)_2]^n} = Kd\,\frac{[H^+]^n}{[NO_3^-]^{3-n}[(HL)_2]^n}$$

$$lgKd = n\lg[(HL)_2] + npH + (3-\mathrm{n})\lg[NO_3^-] + lgKex$$

Экстракцию проводили 0,01 М раствором лигандов в толуоле из растворов, содержащих $1\cdot10^{-5}$-$1\cdot10^{-3}$ М катиона, в качестве фонового электролита использовали 1 М $NaNO_3$. Распределение катионов между органической и водной фазами определяли с помощью метода радиоактивных индикаторов и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Было показано, что стехиометрия комплекса зависит от выбранного лиганда и составляет **M:*2*L** и **M:*3*L**. Так же были рассчитаны условные константы экстракции. Для определения влияния строения лигандов на устойчивость образующихся экстрагируемых комплексов была предложена модель расчета плотности заряда на атомах кислорода P-O групп.

Заряды на атомах кислорода были рассчитаны методом квантово-химического моделирования. Параметры расчета: уровень теории DFT, функционал B3LYP, базис 6-311+G*. Было показано, что константа экстракции линейно зависит от плотности заряда на атомах кислорода P-O групп, на величину которого оказывают влияние заместители при атоме фосфора. Константы экстракции для разных катионов закономерно повышаются с увеличением рассчитанного заряда на кислороде для исследуемых и коммерчески доступных лигандов, что согласуется с теорией Пирсона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 15-03-99646-а).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАБРИКАЦИИ НИТРИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Пешкичев И.В., Шульц О.В., Бочкарева А.А.

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»
456770,Челябинская обл., г. Снежинск, ул. Васильева 13,
e-mail: i.v.peshkichev@vniitf.ru

Ключевые слова: математическое моделирование, карботермия, прессование, спекание, ядерное топливо.

В рамках проектного направления «Прорыв» по проекту «Коды нового поколения» РФЯЦ-ВНИИТФ в сотрудничестве с разработчиком технологии фабрикации смешанного нитридного уран-плутониевого ядерного топлива (СНУП-топлива) АО «ВНИИНМ» и другими центрами отрасли разрабатывает модели и коды для моделирования технологических процессов получения СНУП-топлива. Целью работы является создание программного обеспечения, позволяющего выбирать технологические режимы, оптимизировать и управлять ими.

К 2016 году разработаны и реализованы математические модели основных технологических процессов фабрикации топлива:

аппарата вихревого слоя;
карботермического синтеза;
гранулирования;
прессования;
спекания таблеток.

Модель аппарата вихревого слоя предназначена для определения оптимальных параметров режима процесса, конструкции аппарата и размера ферромагнитных элементов, необходимых для гомогенизации смешиваемых порошков. Входными параметрами модели являются: диаметр рабочей зоны камеры, длина рабочей зоны камеры, частота магнитного поля, длина ферромагнитных частиц, диаметр ферромагнитных частиц, коэффициент заполнения рабочей зоны, критический коэффициент заполнения рабочей зоны. Рассчитываемый параметр – продолжительность процесса гомогенизации порошков в вихревом слое.

Модель карботермического синтеза предназначена для определения оптимальных температурно-временных параметров процесса, состава брикета и реакционных газов, геометрических параметров частиц исходной смеси, необходимых для получения продукта требуемо-

го состава. Входные параметры: исходный состав брикета и реакционных газов, температурно-временной режим, геометрические параметры частиц сажи и диоксидов, средний радиус пор, длина пор, внешняя поверхность частиц, расстояние между зернами, скорость потока азота, коэффициенты диффузии, энергии активаций химических реакций, предэкспоненциальный множитель, поверхностное натяжение углерода. Рассчитываемые параметры: скорости процессов переноса, скорости химических реакций и состав продуктов.

Модель аппарата гранулирования предназначена для определения оптимальной конструкции аппарата и коэффициента прессуемости порошка, необходимых для получения гранул с требуемой плотностью и размерами. Входные параметры:

характеристики порошка (коэффициент прессуемости, угол внутреннего трения, коэффициент трения порошок-поверхность вала);

конструкция аппарата (диаметр и ширина валов, размер зазора, давление подачи порошка).

Определяемые параметры: плотность гранул, максимальное давление.

Модель процесса прессования предназначена для определения оптимальных параметров процесса (распределение частиц по размерам, количество связующего, динамика нагружения) для получения таблеток с требуемыми характеристиками. Входные параметры: характеристики пресспорошка (модуль упругости, коэффициент Пуассона, предел текучести, модуль упрочнения), закон ползучести пресспорошка, характеристики матрицы и пуансона (модуль упругости, коэффициент Пуассона), температура пресспорошка, коэффициент трения на поверхностях контакта, график изменения нагрузки (зависимость перемещения от времени). Рассчитываемые параметры: распределение вертикальных и радиальных смещений, распределение объемного давления, распределение контактных давлений по сечению таблетки, распределение плотности в таблетке, усилие на пуансоне.

Модель процесса спекания предназначена для определения оптимальных параметров процесса (температурно-временного режима и свойств порошка), необходимых для получения таблеток с требуемыми характеристиками. Входные параметры: температурно-временной режим, дисперсность порошка, кинетические константы (энергия активации, предэкспоненциальный множитель). Рассчитываемые параметры: линейная усадка, плотность, удельная поверхность.

ПОРОШКИ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ LN-СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ

Потанина Е.А.[1], Токарев М.Г.[1], Орлова А.И.[1], Болдин М.С.[2], Белкин О.А.[2], Нохрин А.В.[2]

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского Национальный исследовательский университет, химический факультет,

[2] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт, 603950, Россия, Нижний Новгород пр. Гагарина, 23, к. 2 кафедра химии твёрдого тела e-mail: ekaterina.potanina@list.ru

Ключевые слова: РАО, шеелит, керамика, spark plasma sintering, рентгенофазовый анализ.

Деятельность предприятий атомной промышленности сопровождается накоплением радиоактивных материалов. В связи с этим, обеспечение надёжной изоляции РАО является одним из ключевых факторов развития ядерной энергетики. Матрицы, включающие в свой состав радионуклиды, должны обладать высокой изоморфной ёмкостью, механической, химической и радиационной устойчивостью, теплопроводностью. Этим требованиям отвечают минералоподобные соединения.

В качестве таких матриц в настоящей работе исследовали соединения со структурой шеелита, включающие в свой состав щелочные, ЩЗЭ и РЗЭ. Общая формула $Na_x(Ca,Sr)_{1-2x}Nd_xWO_4$, где x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4.

Порошковые образцы вольфраматов получали методом соосаждения из водных растворов с последующим фильтрованием осадков и их отжигом при T = 800 °C в течение 6 – 15 ч.

Контроль фазового состава полученных порошков и керамик проводили с помощью рентгенофазового анализ (РФА) на порошковом дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000.

Термический анализ выполняли на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449F1.

Согласно данным РФА, соединения $Na_xCa_{1-2x}Nd_xWO_4$ (x = 0 – 0.3) после T = 1200 °C сохраняли начальный фазовый состав, (данные ДСК подтверждали, что изменения с образцами начинали про-

исходит при T > 1300 °C), в то время как соединения со Sr начинали разрушаться при 1000 °C (на рентгенграммах появлялись низкоинтенсивные, по отношению к основной, рефлексы примесной фазы).

Керамические образцы синтезировали методом Spark Plasma Sintering (SPS). Плотность керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA.

Относительная плотность керамик составила 99.4 – 102.9 %, температуры спекания находятся в интервале 830 – 1060 °C, стадия изотермической выдержки отсутствовала, общее время спекания не превышало 18 мин. Согласно данным РФА после спекания имело место разрушение исходной структуры Sr-содержащих образцов, что объясняет относительную плотность более 100 %. Ca-содержащие образцы сохраняли свой фазовый состав.

В настоящее время проводится оптимизация условий спекания Sr-содержащих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект № 11.1036.2014/k).

РЕАКТОРНЫЙ ГРАФИТ. ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ РЕШЕНИЯ

Похитонов Ю.А., Киршин М.Ю.

АО "Радиевый институт имени В. Г. Хлопина",
2-ой Муринский проспект, 28, 194021, Санкт Петербург,
e-mail: radium@khlopin.ru.

Ключевые слова: реакторный графит, снятие с эксплуатации.

Проблема массового вывода из эксплуатации промышленных уран-графитовых реакторов (ПУГР) и энергоблоков АЭС, является одной из актуальных задач, требующих эффективных и экономически обоснованных решений. На сегодняшний день только в РФ уже остановлено и подлежат выводу из эксплуатации более 120 объектов. Всего в мире было введено в эксплуатацию около 260 энергетических, промышленных и экспериментальных реакторов и в них находится более 260000 т облученного графита. В связи с выводом из эксплуатации встала проблема поиска экономически оправданных способов обращения с облученным графитом [1].

Наибольшую проблему при переработке облучённого графита представляют радионуклиды ^{14}C, ^{3}H, ^{36}Cl, образующиеся в графите в процессе активации примесей, а также ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{60}Co, изотопы плутония, америция и другие элементы, попадающие в графит из топлива. Следует также отметить, что облученный графит относится к категории неиспользуемых РАО и требует индивидуального подхода при выборе способов обращения с ним [1].

В настоящее время предложены различные способы переработки облученного графита, и они базируются на использовании разнообразных физико-химических процессов, большинство из которых предусматривают сжигание всей массы графита. Однако все они имеют свои недостатки, и каждый из них не решает всего комплекса проблем.

Целью представленной работы был поиск обоснованных технических решений, которые позволят проводить снятие с эксплуатации реакторных блоков с минимальными затратами и обеспечат надежную иммобилизацию всех радиоактивных нуклидов.

Для достижения указанной цели предлагается рассмотреть два направления, каждое из которых приведет к снижению стоимости переработки графита и сокращению объемов отходов, поступающих в хранилище.

Должны быть разработаны более простые технологии (по сравнению со сжиганием всей массы графита), обеспечивающие необходимую очистку графита и возможность его перевода в категорию менее опасных отходов с последующим размещением в приповерхностном хранилище.

В основе такой технологии используя принцип фракционирования нуклидов разной природы, позволяющий перевести графит в категорию НАО и минимизировать объем всех вторичных отходов.

Для этого реакторный графит подвергают воздействию реагентов, разрушающих поверхностный слой, содержащий радиоактивные нуклиды (в том числе, ^{137}Cs, ^{90}Sr, плутоний, америций) и удаляют полученный продукт с поверхности.

После такой предварительной обработки графит подвергают сжиганию. Но в отличие от известной технологии (сжигание всей массы графита), удаляют не более 5–10%. от исходной массы. При этом достигается удаление долгоживущего ^{14}C, а концентрация радионуклидов в газовой фазе будет гораздо ниже. Соответственно, снижается и количество вторичных отходов. (Под вторичными отходами в данном случае имеются в виду растворы из барботёров очистки газовой фазы и твердые отходы – металлокерамические или тканевые фильтры, требующие замены и утилизации.)

Другим подходом к решению проблемы является поиск путей использования реакторного графита.

По мнению авторов, реакторный графит, который уже не может быть использован в других областях и который сам представляет радиоактивный отход, требующий переработки, может быть использован в качестве исходного материала для получения устойчивых композиций, предназначенных для долговременного хранения ВАО, включая трансурановые элементы.

Использование именно графита обеспечивает высокую химическую устойчивость материала (и высокую теплопроводность), что в свою очередь гарантирует безопасность хранения РАВ в течение неограниченного периода времени.

В случае реализации предлагаемого решения одновременно решается две важные задачи. Получение композиции с высокими химическими и теплофизическими характеристиками и одновременная иммобилизация радионуклидов, присутствующих в реакторном графите (^{14}C, ^{3}H, ^{36}Cl и других).

При этом отпадает необходимость отдельных операций по переработке самого облученного графита, поскольку он используется уже в качестве востребованного материала на том же самом объекте, где и проводятся мероприятия по выводу из эксплуатации.

Иными словами, предложена концепция, позволяющая одновременно решать сразу две актуальные задачи:

— перерабатывать накопленные РАО путем иммобилизации (изоляции) в устойчивые матрицы, и

— использовать облученный графит без переработки на том же самом объекте, где проводятся мероприятия по выводу реакторных установок из эксплуатации.

Использование данного метода дает и ощутимый экономический эффект за счет сокращения капитальных вложений, необходимых при строительстве новых хранилищ отходов. Вполне очевидно, что при совмещении задач получения композиции для иммобилизации ВАО и разработки технологии переработки реакторного графита (включая его дальнейшую контейнеризацию, перевозку и захоронение) затраты становятся минимальными.

Получение устойчивых композиций на графитовой основе и иммобилизация РАО, не единственный возможный вариант использования реакторного графита.

В литературе известны способы получения термически расширенный графита с малым насыпной весом и высокой адсорбционной способностью.

Что же мешает использовать такие сорбенты для иммобилизации ЖРО (в том числе и органические ЖРО) на том же самом объекте, где проводятся мероприятия по выводу реактора из эксплуатации**?**

Помимо перечисленных областей, нельзя исключить в будущем появления других предложений, например, изготовление изделий (контейнеров) для захоронения отходов, или применение невостребованного реакторного графита в качестве инженерных барьеров и элементов конструкций в самих хранилищах РАО.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Зубарев В.Н.* и др., Радиоактивное загрязнение отработавшего реакторного графита / Атомная энергия. 2014, Т. 117. №1. С. 156–159.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ НА ОБЪЕКТАХ АТОМНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Похитонов Ю.А., Романовский В.Н.

АО "Радиевый институт имени В. Г. Хлопина",
2-ой Муринский проспект, 28, 194021, Санкт Петербург,
e-mail: radium@khlopin.ru.

Ключевые слова: аварийная ситуация, отверждение ЖРО, полимеры.

К числу наиболее опасных объектов, с точки зрения тяжести последствий аварийных ситуаций, относятся предприятия атомной и химической промышленности.

Процесс ликвидации аварий при разливе жидких радиоактивных отходов (ЖРО) условно состоит из трех стадий: локализация разлива, сбор и извлечение продукта с загрязненной поверхности и транспортировка собранного продукта к месту переработки или захоронения. В случае отсутствия возможности сбора пролитого раствора в дренажные емкости первоочередной задачей является локализация раствора и его перевод в устойчивую форму, исключающую дальнейшее распространения радиоактивных и токсичных веществ.

Целью представленной работы был поиск простых технических решений, позволяющих проводить иммобилизацию отходов в случае возникновения аварийных ситуаций, обусловленных разливом жидкостей.

Наиболее распространенным методом кондиционирования ЖРО является цементирование. Недостатками цементирования является необходимость предварительной нейтрализации кислых растворов и проблемы при отверждении органических жидкостей.

Для решения поставленной задачи – отверждения ЖРО при аварийном разливе, могут быть использованы и полимерные материалы [1]. Основными достоинствами переработки жидких отходов путём их иммобилизации в полимерную матрицу являются следующие:

Во-первых, универсальность и возможность отверждения растворов с высокой кислотностью и с большим содержанием солей. И таким образом появляется возможность отверждения (локализации)

ЖРО практически любого состава (в том числе органических жидкостей и смесей водных и органических растворов).

Процесс иммобилизации ЖРО проводится непосредственно в ёмкостях для дальнейшего хранения (или последующей переработки) и не требует какой-либо подготовки.

При использовании полимеров появляется возможность сокращения объемов отвержденных отходов, поступающих в хранилище. В зависимости от содержания солей и активности ЖРО достигнутый фактор сокращения объема может составлять не менее чем в 5 – 10 раз [2].

(Радиационная и термическая устойчивость отходов, отвержденных в полимерные материалы была продемонстрирована в работе [3].)

В качестве критериев эффективности иммобилизации ЖРО в полимерную матрицу следует отметить следующие показатели:

• Используемые при ликвидации аварии материалы обеспечивают фиксацию радионуклидов, присутствующих растворах различного состава.

• Состав и количество используемых реагентов на всех операциях не затрудняют дальнее обращение с твердыми отходами и не приводят к увеличению их объема.

• При иммобилизации ЖРО в полимерную матрицу снижается и концентрация радиоактивных аэрозолей, которые представляют дополнительную угрозу для обслуживающего персонала при ликвидации аварии.

В результате проведённых исследований было показано, что высокотехнологичные полимеры обладают высокой универсальностью и способны отверждать водные растворы с различной кислотностью и удельной активностью, органические жидкости (разбавители, экстрагенты), а также суспензии и шламы различного состава [1, 4].

Полученные данные позволяют сделать вывод о высокой эффективности использования полимеров в качестве средства для ликвидации разливов ЖРО.

Другой областью использования полимеров может быть их включение в состав инженерных барьеров с целью повышения уровня безопасности в наиболее уязвимых участках хранения и переработки отходов.

Перспективным направлением дальнейших исследований является использование полимеров при решении задач снятия с экс-

плуатации АЭС и других радиационноопасных объектов, в том числе, хранилища ЖРО большого объема.

Авторы далеки от мысли, что использование приведет пересмотру всей технологии переработки ЖРО в России и на аналогичных объектах за рубежом. Но в любом случае использование полимеров будет достаточно эффективным средством для предотвращения и ликвидации аварийных ситуаций и зашиты окружающей среды.

Помимо использования в атомной промышленности, полимеры могут оказаться полезными и на других предприятиях при локализации токсичных отходов, (осадки очистных сооружений, гальваношламы, и др.), накопление которых во внешней среде представляет серьезную опасность.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pokhitonov Yury, Kelley Dennis.* The Polymers for LRW Solidification: a Lost Chapter in the History of Engineering or a Step Forward? // Proc. Int. Conf. “Waste Management 2013”, Phoenix, USA. February 24-28, 2013.

2. *Похитонов Ю.А., Денис Кэлли.* Патент РФ № 2518501. Опубл. 10.06.2014. // Способ иммобилизации жидких радиоактивных отходов. БИ. 2008. № 16.

3. *Pokhitonov Yu., Babain V., Strelkov S.* et al. Radiation and Thermal Stability of Solid Radwaste after Immobilization in Polymer Matrix // Proc. Int. Conf. “Waste Management 2013”, Phoenix, USA. February 24-28, 2013.

4. *Romanovsky V., Pokhitonov Yu., Kelley D.* Prospects on Immobilization of Liquid Organic Radwastes with the Use of High Technology Polymers. Waste Management Conference // Proc. Int. Conf. “Waste Management 2014”, Phoenix, USA. March 2-6, 2014.

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ФОРМ ОТХОДОВ

Похитонов Ю.А., Романовский В.Н.

АО "Радиевый институт имени В. Г. Хлопина",
2-ой Муринский проспект, 28, 194021, Санкт Петербург,
e-mail: radium@khlopin.ru

Ключевые слова: облученное топливо, переработка ОЯТ, "реакторный" палладий, цирконий.

Целью переработки облученного топлива АЭС является выделение урана, плутония, их рециклирование, и подготовка отходов к захоронению. Вместе с тем реализация замкнутого цикла во многом зависит от экономических и политических условий сегодняшнего дня и их изменений в будущем. Отказ целого ряда стран от стратегии замкнутого топливного цикла обусловлен, в первую очередь, высокой стоимостью переработки, и риском распространения делящихся материалов.

Открытый цикл предполагает захоронение отходов в геологические формации. В Финляндии, Франции, Швеции, и США программы создания хранилищ разработаны достаточно полно. Но ни в одной из этих стран хранилища не начнут функционировать до 2020 -2030г. Вместе с тем, до настоящего времени не была продемонстрирована совершенно безопасная технология захоронения отходов в глубоких геологических формациях.

Именно поэтому большинство других стран не приняли окончательного решения, какой стратегии придерживаться. В настоящее время они хранят отработавшее топливо и ожидают результатов развития технологий, связанных с обеими альтернативами.

Без сомнения цена в 1000–1500 US$ (в пересчете за кг тяжелых металлов) слишком велика по сравнению с хранением и захоронением топлива без переработки должна быть снижена как минимум в 1,5–2 раза.

Для достижения указанной цели предлагается рассмотреть ряд направлений, каждое из которых приведет к изменению ценовой политики на завершающей стадии топливного цикла.

Должны быть разработаны простые технологии, обеспечивающие необходимую минимальную очистку рециклируемых делящихся материалов и позволяющие использовать уран и плутоний для изготовления РЕМИКС топлива. (В этом случае достаточно получить очистку от нейтронных ядов на уровне 10^2 – 10^3 и от остальных продуктов деления ~ 10^3.)

Помимо решения основной задачи – рецикла делящихся материалов, необходимо совершенствовать технологию переработки ОЯТ с учетом спроса на продукты деления и ТУЭ, содержащиеся в топливе, для их последующего использования в различных областях.

Другим подходом является поиск новых материалов, предназначенных для иммобилизации ВАО. Развитие данного направления базируется на использовании продуктов деления, которые содержаться в самом топливе в больших количествах и которые способны образовывать труднорастворимые соединения с наиболее опасными нуклидами [1].

Целью работы был поиск технических решений, позволяющих использовать продукты деления (“реакторный палладий”) и цирконий в качестве исходного материала для синтеза керамических форм отходов.

В литературе известен малорастворимый иодид палладия, который вправе претендовать на роль соединения для долговременного хранения или окончательного захоронения радионуклидов ^{129}I. Полученные результаты продемонстрировали возможность получения металлокерамических композиций на основе металлического палладия с включениями иодида палладия [2, 3]. Начальные скорости выщелачивания иода находятся на уровне $2\cdot10^{-5}$-$8\cdot10^{-6}$ г/см^2·сут и при дальнейшей выдержке скорости уменьшаются на порядок.

Отличительной чертой палладия по сравнению с остальными платиноидами является его способность растворяться в азотной кислоте. Поэтому, если использовать материалы на основе палладия для длительного хранения ТПЭ и возникнет необходимость их извлечь, будет достаточно провести растворение в азотной кислоте с последующим экстракционным извлечением (разделением) интересующих элементов (например, америций, кюрий). Были проведены эксперименты по синтезу материалов на основе металлического

палладия и оксида европия. Значения скоростей выщелачивания европия из полученных композиций находятся на уровне 10^{-6}–10^{-7} г/см^2·сут [4].

Палладий не единственный элемент, который может быть использован в качестве исходного материала для керамических форм отходов. Что мешает использовать цирконий для синтеза минералоподобных материалов, которые отвечают всем необходимым требованиям при иммобилизации ВАО? Керамическая матрица на основе циркона и кубического диоксида циркония отличается превосходной физико-химической и радиационной устойчивостью [5].

Таким образом, использование “реакторного” палладия и циркония, как материалов для иммобилизации радионуклидов йода – 129 или ТПЭ представляется вполне оправданным.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Похитонов Ю.А., Романовский В.Н.* Методы выделения палладия из облучённого топлива и перспективы его использования для иммобилизации долгоживущих радионуклидов // Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина. Т. XVII. С. 5–55. Санкт-Петербург, 2014.

2. *Похитонов Ю.А.* Перспективы использования реакторного палладия для иммобилизации иода-129 // Радиохимия. 2012. Т. 54. №1. С. 21–27.

3. *Похитонов Ю.А., Стрелков С.А., Веселов В.К.* Патент РФ №2341836 Опубл. 20.12.2008. Композиция для долговременного хранения иода-129 // БИ. 2008. №5.

4. *Похитонов Ю.А., Стрелков С.А.* Патент РФ №2524930. Опубл. 10.08.2014. Композиция для долговременного хранения трансурановых элементов // БИ. 2014. №22.

5. *Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline Materials for Actinide Immobilization / Imperial College Press, Materials for Engineering, Vol. 1. 2010.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОДГОТОВКИ РАДИОАКТИВНЫХ ПУЛЬП К ОТВЕРЖДЕНИЮ

Приходов Д.А., Ехлаков Н.А.

ФГУП ФЯО «Горно-химический комбинат»,
662972 г. Железногорск, Красноярского края, ул. Ленина, д. 53
e-mail: atomlink@mcc.krasnoyarsk.su

Ключевые слова: плутонийсодержащая пульпа, отходы производства капролактама (ОПК), карбоновая кислота.

В настоящее время за период эксплуатации радиохимического производства на Горно-химическом комбинате (ГХК) накоплено значительное количество радиоактивных отходов (РАО) в виде плутонийсодержащих пульп. Основной задачей переработки РАО является максимальное уменьшение их объема и перевод в стабильную химически- и радиационно устойчивую форму. [1]

Целью данной работы является изучение физико-химических процессов извлечения радиоактивных пульп из емкостей-хранилищ радиохимического завода для дальнейшего их отверждения.

Для размыва (мобилизации) и выдачи пульпы из освобождаемых емкостей-хранилищ на ГХК использовались различные растворы: щелочно-нитратные растворы, растворы, содержащие до 30 г/л азотной кислоты; растворы, содержащие до 10 г/л щавелевой кислоты или по 10 г/л щавелевой и лимонной кислот, и растворы, содержащие до 30 г/л азотной кислоты и до 20 % масс. отходов производства капролактама (ОПК). [2]

Содержащиеся в ОПК восстановители (муравьиная и щавелевая кислоты, альдегиды карбоновых и дикарбоновых кислот), комплексообразователи (карбоновые и дикарбоновые кислоты), поверхностно-активные вещества (капроновая, каприловая и каприновая кислоты) способствуют разрушению полимерных форм различных соединений и их структуры. Кроме того, карбоновые и дикарбоновые кислоты образуют на поверхности гидроксидов металлов основные слои этих металлов и существенно повышают устойчивость суспензий, образующихся в результате размыва пульпы струями рабочей жидкости. В результате увеличиваются эффективность растворения пульпы в азотной кислоте и степень десорбции плутония и радиоактивных продуктов деления урана из нерастворившей-

ся части твердой фазы. При этом раствор ОПК практически не реагирует с металлом и поэтому после растворения отложений не требуется тщательная промывка. [1]

В рамках работы проверено взаимодействие твердой фазы пульпы с двумя растворами разного состава. Аликвоту твёрдой фазы пульпы последовательно четыре раза обработали раствором 150 г/л азотной кислоты (опыт №1). Второй – аликвоту твёрдой фазы пульпы последовательно четыре раза обработали 40 г/л раствором азотной кислоты, содержащим 20 % ОПК (опыт №2). Все эксперименты выполняли параллельно в одинаковых условиях. Пульпу обрабатывали при комнатной температуре (23-25 °С) при интенсивном перемешивании сжатым воздухом.

На рисунке 1 показана динамика растворения твёрдой фазы в ходе обработки твёрдой фазы пульпы испытанными растворами.

Динамика растворения твёрдой фазы пульпы в испытанных растворах показывает, что если на первом этапе обработок степени растворения близки (опыт № 1 -41,2 %, опыт № 2 – 48,7 %), то при последующих обработках различия в динамике растворения нарастают в пользу раствора азотной кислоты, содержащим ОПК. Так за последующие три обработки твёрдой фазы пульпы раствором 150 г/л азотной кислоты в раствор перешло только 13,1 % твёрдой фазы пульпы, а при использовании азотнокислого раствора, содержащего 20 % об. ОПК – 36,4 %. В результате проведённых обработок в опыте № 1 концентрация твёрдой фазы в нерастворимом остатке составила 116 г/л, а в опыте № 2 – 55,9 г/л.

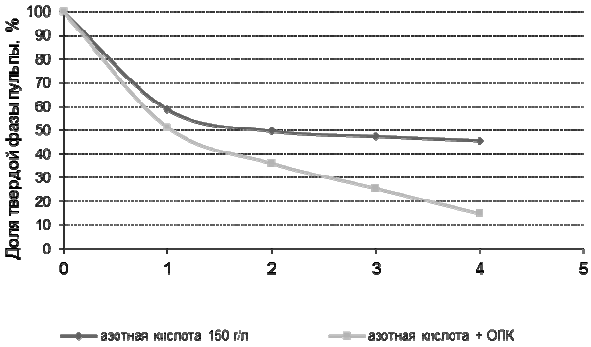


Рис. 1. Динамика растворения твёрдой фазы пульпы в ходе обработки твёрдой фазы пульпы испытанными растворами.

Такие различия обусловлены эффективностью растворения отдельных компонентов твёрдой фазы пульпы. В первую очередь – урана, марганца, кремния, алюминия и др. [3]

Разработанный режим растворения пульп с использованием ОПК пригоден для всех типов пульп, хранящихся в емкостях радиохимического завода.

Показано, что степень растворения твердой фазы пульпы достигает 90% при концентрации азотной кислоты в исходном растворе до 60 г/л и ОПК до 30 % об. При этом из пульпы извлекается 91,1-95,6 % плутония и 94,0-99,4 % радиоактивных продуктов деления урана. [2]

Для концентрирования плутония и урана, вывода карбоновых кислот перед экстракционной переработкой, растворы от обработки пульп подвергаются нейтрализации раствором гидроксида натрия. Наличие в системе карбоновых кислот способствует образованию достаточно компактного осадка.

Нерастворившаяся часть пульпы направляется на сгущение путем отстоя и подготовку к отверждению. Осветленный раствор с уровня декантации выдается в емкости-хранилища, а накопленная в аппаратах пульпа после подготовки направляется на цементирование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет «Результаты опытных работ по освобождению емкости АГ-8301/3 от пульпообразных отходов». Железногорск, 2002 г., 25 стр.;

2. Отчет «Изучение состава пульпы, накопленной в емкости АГ-8601/3 и выбор вариантов ее мобилизации и растворения», Железногорск, 2003 г., 39 стр.;

3. Отчет «Кинетика взаимодействия пульпы из емкости АГ-8601/3 с растворами азотной кислоты», Железногорск, 2008 г., 15 стр.

ВАРИАНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ И НЕПТУНИЯ В 1-ом ЦИКЛЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ АЭС С ВЫСОКИМ ВЫГОРАНИЕМ

Голецкий Н.Д, Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Пузиков Е.А., Кудинов А.С., Тимошук А.А., Криницын А.П., Рябков Д.В.

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», 194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр-т, 28; e-mail: goletsky@khlopin.ru

Ключевые слова: ОЯТ АЭС, экстракция, ТБФ, уран, плутоний, нептуний, технеций, цирконий, разделение, очистка.

Пурекс-процесс, использующий 30% ТБФ в парафинах в качестве экстрагента, был освоен на заводе в Саванна-ривер (США, 1954 г.) для переработки облученного природного урана в оружейных целях и сформировался в виде сильнокислотной версии к 1961 г. на заводе в Ханфорде, ставшей основой схем всех работающих радиохимических заводов. Она обеспечивала извлечение в 1-ом экстракционном цикле U, Pu, Np и Tc и отделение Np и Tc от Pu с потоком U (см. рис. 1а) с окончательной очисткой U и Pu от примесей в аффинажных циклах.

В энергетических реакторах типа PWR и BWR выгорание ОЯТ возросло с 0,5 до 70 ГВт*сут/т ТМ), вследствие чего выросло содержание в нем трансурановых элементов (ТУЭ) и продуктов деления (ПД), часть которых экстрагируется ТБФ, а другие (Mo+Zr, Ba) склонны к осадкообразованию при растворении ОЯТ и упаривании ВАО. Tc катализирует окисление гидразина _ стабилизатора U(IV), используемого вместо сульфамата Fe(II). Это привело к вводу в 1-ый цикл операции кислотной реэкстракции Tc (рис. 1*г*) с сопряженным полным выведением Np с U в ходе реэкстракции Pu путем восстановления U(IV) и разделением U и Np на 2-ом U цикле. Позднее (на UP-2) в цикл был введен блок барьерной промывки экстракта U от Pu, превратив структуру цикла из четырехблочной в семиблочную, что, однако не решило проблемы осадкообразования при упаривании ВАО.

Tc может быть выведен в рафинат (табл. 1, вариант 2- далее № *) по схеме PT-1 (рис. 1*б*) при увеличении расхода сильнокислого промывного раствора в рамках двухзональной промывки, отличающей схему от хэнфордской, и введении в блок перекиси водорода.

Распределение компонентов по потокам представлено в табл. 2. Режим был испытан на стендах совместно с ПО "Маяк" и успешно опробован в производстве. В базовом варианте (№ 1) Tc выводится в слабокислом режиме совместно с Pu и Np. Всего было испытано 10 вариантов (табл. 1, № 1-10).

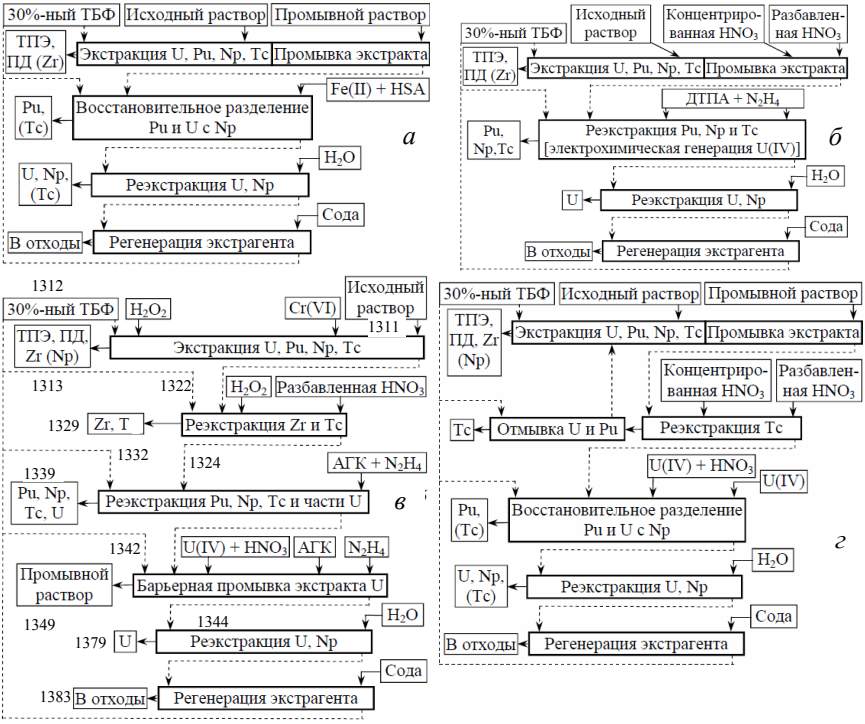


Рис. 1. Схемы 1-го цикла экстракции заводов в Ханфорде (*а*), РТ-1 (*б*), базо-вой технологии ОДЦ (*в*) *и* UP-3 (*г*).

На предотвращение осадкообразования нацелена одноцикличная схема в проекте ОДЦ (№ 6-10), где предусмотрена экстракция Zr на-ря-ду с U, Pu, Np и Tc при пониженной кислотности из-за соэкстракции с Cr(VI) и его реэкстракция в блоке оторванной кислотной промывки, благодаря чему Mo и Zr выводятся на упаривание и остекловывание с разными потоками (рис. 1*в*, 2).

Таблица 1. Проверенные варианты локализации Tc, Zr и Np в 1-ом цикле

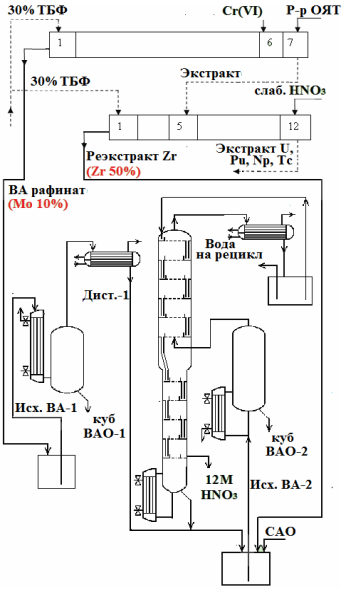
Продукт	Тип схемы (вариант)									
	РТ-1				РТ-2	ОДЦ		Суперпурекс		Ре-микс
	1	*2*	*3*	*4*		*1*	*2*	*№ 1*	*№ 2*	
	№ 1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Число блоков	*4*	*4*	*5*	*5*	*7*	*6*	*6*	*6*	*6*	*6*
Рафинат	Zr	Zr,Tc	Np,Zr*	Zr	-	-	-	-	-	-
Реэкстракт 1	-	-	Tc	-	Zr	Zr	Zr	Zr,Tc	Zr,Tc	Zr,Np
Реэкстракт 2	Pu,Np,Tc	Pu,Np	Pu	Pu,Tc	Pu	Pu,Np,Tc	Pu,Np	Pu,(U)	Np	Pu
Реэкстракт 3	-	-	-	Np	Np,Tc	Барьер	Tc	Np	Pu+U	Tc
Реэкстракт U	U	U	U	U	U	U	U	U	U**	U
Карбонат. р-р	Не содержит целевых компонентов									

* – образование осадка молибдата циркония с забиванием экстрактора

** – реэкстракт урана содержит следы плутония

Таблица 2. Распределение компонентов ОЯТ по продуктам технологической схемы в опыте на модельном растворе ОЯТ

Наименование раствора	Состав раствора							
	HNO_3, моль/л	U г/л	Pu мг/л	Np мг/л	Tc мг/л	Zr г/л	Mo г/л	Mg г/л
Исходный раствор	4,4	230	2900	350	300	1,0	5,0	6,0
Рафинат	3,9	<1	<0,5	-	170	0,56	2,8	3,4
Реэкстракт Pu, Np	1,1	<1	8650	690	<10	-	-	-
Реэкстракт U	0,2	60	<0,1	35	-	-	-	-



В плане выведения Tc и Np реальны два варианта с разной последовательностью их реэкстракции относительно вывода Pu(III) (№ 8 и 10), показанные в табл. 3 и 4. Схема № 8 является развитием линии UP-2, тогда как схема № 10 является оригинальной благодаря реэкстракции Np(V) с помощью H_2O_2 в присутствии Fe (III) или V(V) и выглядит более предпочтительной по балансу потоков при упаривании ВАО и САО.

Рис. 2. Схема обработки высокоактивных растворов в проекте ОДЦ

Таблица 3. Характеристики потоков при сильнокислотной переработке раствора ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 67 ГВт*сут/т ТМ и выдержкой 5 лет.

Поток		Состав раствор		
Код	Наименование	HNO_3, моль/л	U, г/л	Pu, мг/л
1311	Исходный р-р	1,8	424	5700
1313	Рафинат	0,8	<0,01	3
1329	Реэкстракт Zr, Tc	4,5	<0,01	5
1339	Реэкстракт Pu	1,3	<0,1	6100
1349	Реэкстракт Np	0,75	<0,01	10
1379	Реэкстракт U	0,2	60	<0,1

Кодпо-тока	Состав раствор				
	Np, мг/л	Zr, мг/л	Tc, мг/л	Mo, мг/л	β,γ- актив. МБк/л
1311	400	1560			3,8E+6
1313	1	42	270	370	3,7E+6
1329	3	540	<10	220	9200
1339	<5	-	90	54	100
1349	490	-	<2	-	10
1379	0,1	-	<2	-	10 (^{237}**U**)

Код потока	Коэффициент очистки от					
	U	Pu	Np	Zr	Tc	β,γ
1311	-	-	-	-	-	-
Э1313	$>10^4$	$>10^3$	>100	~40	>30	-
1329	$>10^4$	$>10^3$	>100	106%	97%	800
1339	$>10^4$	99%	~100	$>10^3$	>200	10^3
1349	$>10^4$	$>10^3$	93%	-	-	10^4
1379	99%	$>10^4$	500	-	-	*10^5*

Таблица 4. Характеристики потоков при реэкстракции Zr с Np, Pu, Tc и U по схеме Ремикс (№10).

Код потока	Состав раствора					
	HNO_3, моль/л	U, г/л	Pu, мг/л	Np, мг/л	Tc, мг/л	Zr, мг/л
1311	2,0	510	220	200	660	1200
1313	1,0	<0,01	<0,1	0,3	20	120
1329	1,6	<0,01	0,1	410	80	1900
1339	0,6	<0,01	312	0,5	1,2	<10
1349	0,8	0,12	1,1	<0,1	630	-
1379	0,1	70	<0,01	<0,1	<1	-

К ВОПРОСУ СОЗДАНИЯ БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКИХ АТОМНЫХ БАТАРЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЯ-63 ВЫСОКОГО ОБОГАЩЕНИЯ

Пустовалов А.А.[1], Цветков Л.А.[2], Баранов Н.Н.[3], Мандругин А.А.[4]

[1]Институт динамики геосфер РАН,
119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 38, кор. 1,
e-mail: ap25605@gmail.com.,

[2] ООО «БИАПОС»,
119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 38, кор. 1,
e-mail: levtsvet@gmail.com

[3] Объединённый институт высоких температур РАН,
125412, г. МоскваЮ ул. Ижорская, д. 13, стр. 2,
e-mail: nsmppve@iht.mpei.ac.ru

[4] Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
e-mail: aam1945@mail.ru

Ключевые слова: радионуклид, никель-63, бета-излучатель, полупроводник, период полураспада.

Анализируется состояние работ по созданию бета-вольтаических атомных батарей(АБ) в нашей стране и за рубежом. Обосновывается выбор радионуклидов, пригодных для создания на их основе АБ. Показано, что в АБ такого типа могут использоваться только радионуклиды – бета-излучатели с максимальной энергией бета спектра, не превышающей порога радиационных нарушений используемого полупроводника и периодом полураспада не менее заданного срока службы АБ. Приведены радиационно-физические характеристики таких радионуклидов.

Показано, что для создания АБ с длительным сроком службы (не менее 30 лет) пригодным является только никель-63, искусственный радионуклид – чистый бета-излучатель с максимальной энергией бета спектра 63 кэВ и периодом полураспада 100 лет.

Подчеркивается, что интерес к созданию АБ на никеле-63, по крайней мере в нашей стране, резко возрос после того, как соавторами этого доклада был предложен и, совместно с «Институтом молекулярной физики» РНЦ «Курчатовский институт», обоснован в начале 21 века кардинально новый способ промышленного полу-

чения высокообогащенного (не менее 80%) никеля-63 на действующих предприятиях Росатома.

Рассмотрена схема промышленного получения никеля-63 с обогащением на уровне 75-80% и проанализированы особенности основных технологических переделов.

На основе анализа результатов проведенных экспериментальных исследований с планарными кремниевыми структурами с р-п-переходом и источниками излучения на основе никеля-63 низкого обогащения(10-12%)сделан вывод, что для создания энергоемких и эффективных АБ необходимо использовать никель-63 высокого обогащения и полупроводниковые кремниевые структуры с развитой рабочей поверхностью, так называемые 3Д-структуры.

ПРОБЛЕМЫ РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОБЛУЧЕННЫХ МИШЕНЕЙ НИКЕЛЯ-62

Пустовалов А.А.[1], Цветков Л.А.[1], Баранов Н.Н.[2], Мандругин А.А.[3]

[1]*Институт динамики геосфер РАН,*
119334, Ленинский проспект, 38, корпус 1, Москва, Россия,
e-mail: biapos.office@g23.relcom.ru

[2]*Объединенный институт высоких температур РАН,*
125412, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, Москва, Россия,
e-mail: nsmppve@iht.mpei.ac.ru

[3]*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,*
119991, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет,
Москва, Россия, e-mail: aam1945@mail.ru

Ключевые слова: облучение Ni-62, нейтронный поток, никель-63.

Искусственный радиоактивный изотоп никель-63, чистый бета-излучатель, образуется в процессе облучения мишени Ni-62 в нейтронном потоке ядерного реактора. В процессе получения целевой продукт загрязняется другими радиоактивными изотопами, возникающими из-за побочных реакций. Некоторые из этих радионуклидов являются гамма-излучателями и их присутствие в конечном продукте недопустимо или должно быть существенно ограничено.

Анализируются возможные источники загрязнения, проводится ранжирование примесей по степени их влияния на качество целевого продукта. Даются рекомендации по химической очистке исходного никеля-62, изотопному составу мишени после первого обогащения природного никеля, а также режиму облучения в ядерном реакторе. Приводится оценка допустимого уровня загрязнения гамма-излучающими примесями никеля-63, предназначенного для различных применений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 16-08-00068.

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ ОТ ПАРОВ ТРИТИРОВАННОЙ ВОДЫ: СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ АДСОРБЦИИ И ФАЗОВОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Розенкевич М.Б.[1], Пак Ю.С.[1], Букин А.Н.[1], Марунич С.А.[1], Иванова А.С.[1], Перевезенцев А.Н.[2]

[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9, Россия, e-mail: rozenkev@mail.ru*

[2]*Международная организация ITER, Route de Vinon sur Verdon, CS 90 046-13067, St. Paul-lez-Durance Cedex, France,*

Ключевые слова: детритизация газов, пары воды, адсорбция, фазовый изотопный обмен.

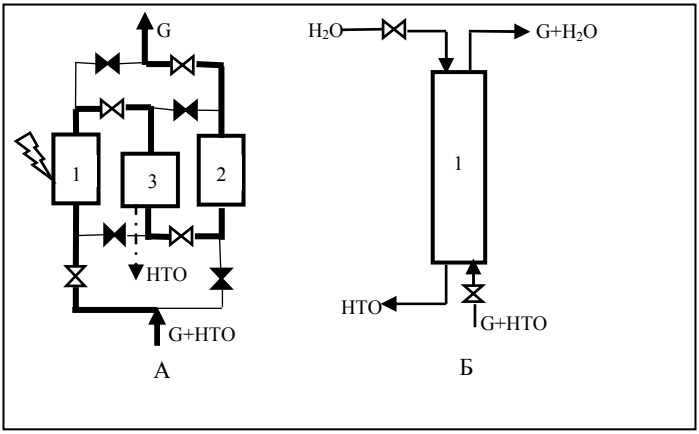
В настоящее время на ядерных объектах, проводящих работу с применением радиоактивного изотопа водорода – трития, для очистки технологических газовых потоков горячих камер или боксов, а также воздушных вентиляционных потоков от паров тритированной воды, как правило, используют технологию адсорбции на молекулярных ситах. В качестве альтернативы этому методу в последние 5-7 лет в РХТУ им. Д.И. Менделеева по заданию Международной организации ITER, которая ведет строительство опытного термоядерного реактора во Франции, была разработан новая технология, основанная на противоточном процессе фазового изотопного обмена воды (ФИО). Суть этого метода заключается в организации контакта очищаемого газового потока, содержащего пары тритированной воды, с природной водой в противоточной колонне, заполненной какой-либо насадкой с развитой поверхностью. Термодинамическое изотопное распределение трития между водой в жидкой и паровой фазах, характеризуемое коэффициентом разделения α, таково, что равновесная концентрация трития в жидкой фазе примерно на 10% выше, чем в паровой. Многократное повторение равновесного процесса изотопного обмена в совокупности с противоточным движением фаз позволяет на выходе газового потока их колонны получить любую степень детритизации (DF) газа, зависящую только от высоты колонны:

$$DF = [\lambda/(\alpha - \lambda)] \cdot [(\alpha/\lambda)^{N+1} - 1],$$

где λ – отношение потоков пара и жидкой воды, N – число теоретических ступеней разделения в колонне, $N= H_{кол.}/h_{экв.}$ ($h_{экв.}$ – часть высоты колонны, на которой устанавливается равновесие между покидающими ее противоточными потоками жидкой воды и пара).

На рисунке ниже приведены принципиальные схемы устройств для детритизации газов методом адсорбции (с регенерацией сорбента) и ФИО.

Даже визуальное сравнение приведенных схем показывает, что с эксплуатационной точки установка детритизации методом адсорбции значительно сложнее. Установка детритизации методом адсорбции требует периодического переключения аппаратов с режима сорбции на режим десорбции, в то время как колонна ФИО работает в непрерывном режиме. При этом, в отличие от адсорбции, требующей значительных энергетических затрат на стадии десорбции воды, энергетические затраты в процессе ФИО связаны только с преодолением потоком воздуха гидравлического сопротивления колонны, в то время как сама колонна не требует какого-либо обогрева при детритизации газа с любой исходной относительной влажностью.



Принципиальные схемы устройств удаления паров воды из газового потока G: *А* – адсорбция: *1* - аппарат в фазе десорбции, *2* – аппарат в фазе адсорбции, *3* – холодильник-конденсатор; *Б* – фазовый изотопный обмен: *1* – колонна ФИО

В таблице ниже приведены некоторые сравнительные характеристики двух процессов при детритизации потока воздуха в 1000 $м^3$/ч со 100% относительной влажностью при температуре 293К. Предполагается, что в процессе адсорбции используется цеолит с емкостью по воде 0,15 кг/кг адсорбента. Точка росы газа на выходе адсорбента 213К. Температура, при которой проходит регенерации адсорбента 623К, время регенерации 3 ч. Время фазы адсорбции аппарата – 12 ч. Оценка параметров колонны ФИО проведена с использованием экспериментальных данных, полученных в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Параметр сравнения	Метод детритизации	
	Адсорбция	Фазовый изотопный обмен
Значение *DF*, 10^3	2,35	2,35
Количество отхода в виде НТО, кг	19	17-19
Режим работы	периодический	непрерывный
Объем основных аппаратов, $м^3$	0,9x2=1,8	1,2
Расход энергии, кВт	230	10

Приведенные данные демонстрируют большие преимущества технологии ФИО по сравнению с ныне использующейся. Заметим, что величина *DF* при адсорбции ограничена давлением паров воды при точке росы осушенного газа, т.е. степень детритизации газа для свежего адсорбента совпадает со степенью его дегидратации. Кроме того, известно, что при повторном использовании адсорбента после его регенерации значение *DF* оказывается более чем на порядок величины меньше, чем степень дегидратации газа из-за «эффекта памяти», связанного с тем что тритий полностью не удаляется из структуры цеолита даже при температурах, значительно превышающих используемые для его регенерации. Что касается процесса ФИО, то величина *DF* при всех других равных условиях зависит только от высоты колонны. Например, для условий примера, рассмотренного в таблице, при изменении высоты колонны в 1,44 раза и ее объеме, равном объему адсорберов, величина DF составит $2{,}8 \cdot 10^4$, т.е. более чем на порядок величины больше, чем при адсорбции с использованием свежего цеолита. При этом высота колонны изменится с 5,0 до 7,2 м.

АМЕРИЦИЙ-241 – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ РАДИОНУКЛИД ДЛЯ РАДИОИЗОТОПНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Сарычев Г.А.[1], Колосков С.А.[2], Скачков Е.В.[2], Бердников В.М.[2], Пустовалов А.А.[3], Цветков Л.А.[3] , Магомедбеков Э.П.[4]

[1] АО «Наука и инновации» РОСАТОМ,
119017, г. Москва ул. Б. Ордынка, д. 40, стр. 1, e-mail: GeASarychev@rosatom.ru

[2] ОАО «НИИТФА»,
115230, г. Москва, Варшавское ш., д. 46, e-mail: dep17@niitfa.ru

[3] ООО «БИАПОС»,
119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 38, кор. 1, e-mail: ap25605@gmail.com.,

[4] РХТУ им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: eldar@rctu.ru

Ключевые слова: америций-241, плутоний-238, РИТЭГ, к.п.д., Космос, термоэлектрические материалы, термоакустические энергоустановки.

Анализируется состояние работ по созданию и применению радиоизотопных источников энергии в нашей стране и за рубежом. Приводятся энергетические характеристики и основные области практического применения радиоизотопных термоэлектрических генераторов (РИТЭГ) на Sr-90 и Pu-238. Подчеркивается важность и безальтернативность применения РИТЭГ на Pu-238 в ближайшие годы для исследования Луны, планет Солнечной системы и Дальнего космоса.

В связи с прекращением производства Pu-238 обосновывается целесообразность использования Am-241 в РИТЭГ космического и наземного применения, ввиду того, что америций-241 по своим радиационно-физическим характеристикам близок к плутонию-238 и в настоящее время он наработан в достаточно больших количествах при утилизации оружейного плутония и переработке ядерных отходов атомных электростанций.

Приводятся сравнительные результаты расчетных исследований по определению аналогичных энергетических характеристик РИТЭГ на основе Pu-238 и Am-241 (удельная энергоемкость – Вт/кг, к.п.д, габаритные размеры, срок службы). Показано, что для РИТЭГ на основе Am-241 ваттного диапазона мощностей с использованием двухкаскадных термоэлектрических преобразователей возможно обеспечить к.п.д. на уровне (7-8)% и величину удельной

энергоемкости не менее 1 Вт/кг. Делается вывод о целесообразности проведения работ, направленных на повышение к.п.д. РИТЭГ на Am-241 с использованием новых термоэлектрических материалов с ZT не менее 3-4 единиц, а также исследовать потенциальные возможности создания на основе Am-241 термоакустических радиоизотопных энергоустановок с ожидаемым к.п.д. на уровне (15-18)%, согласно предварительным оценкам.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ ТКАНЕЙ СЕРИИ «ФЭЦ» ПРОИЗВОДСТВА НПП «ЭКТОС-АТОМ»

Сахненко О.А., Кузнецова Н.А.

ФГУП «ПО «Маяк», ЦЗЛ,
г. Озёрск, Челябинская область, ул. Ермолаева, д.18
e-mail: cpl@po-mayak.ru

Ключевые слова: дезактивация, ферроцианидные и фосфорилированные ткани, коэффициент дезактивации.

Дезактивация является неотъемлемой частью производственного процесса и мероприятий по выводу из эксплуатации ядерных объектов.

Одним из наиболее распространенных методов дезактивации является обработка загрязненных поверхностей обтирочной тканью, смоченной в дезрастворе. Для интенсификации процесса отмывки и предотвращения переноса радиоактивных загрязнений с грязных участков на более чистые рекомендовано использовать вместо обычной обтирочной ткани ионообменные ткани.

Объектами исследований являлись дезактивирующие материалы серии «ФЭЦ» марок ФЭЦ, ФЭЦ-ФН, ФЭЦ-ФМ научно-производственного предприятия «Эктос-Атом» (г. Москва).

Целью данной работы являлось определение дезактивирующей способности материалов серии «ФЭЦ» от α- и β-радионуклидов на различных конструкционных и облицовочных материалах, а также сравнительная оценка исследуемых тканей со штатными материалами, которые обладают аналогичными свойствами и используются на федеральном государственном унитарном предприятии «Производственном объединении «Маяк».

Штатную фосфорилированную ткань готовят путем вымачивания хлопчатобумажного полотна в растворе, содержащем фосфорную кислоту и мочевину. Штатные дезактивирующие ткани на основе ферроцианида никеля и ферроцианида меди готовят путем вымачивания хлопкового полотна в суспензиях соответствующих солей. Выдержку полотен проводят при комнатной температуре в течение 30 мин. Далее после сушки материалов при температуре 110 ^{o}C ткани готовы к применению.

Установлено, что использование тканей серии «ФЭЦ» увеличивает эффективность дезактивации от 1,5 до 30 раз. Причем, основная часть загрязнения снимается после первого цикла дезактивации образцов. Дезактивирующие ткани серии «ФЭЦ» могут применяться для дезактивации нержавеющей и углеродистой стали. Использование данных материалов позволяет снизить исходное загрязнение оборудования до фоновых значений радиометрической установки. При этом дезактивация методом натирки более эффективна по сравнению с дезактивацией методом контакта. Дезактивирующая способность увеличивается в 2-3 раза при использовании в качестве смачивающего агента дезактивирующего раствора с массовой долей СФ-3К 3%.

Значения коэффициентов дезактивации конструкционных и облицовочных материалов при использовании тканей серии «ФЭЦ» и штатных дезактивирующих фосфорилированной и ферроцианидных тканей сопоставимы.

ВЛИЯНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛСУЛЬФОНА

Скворцов И.В., Родин А.В., Соколов И.П., Белова Е.В.

ФГБУН ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, bl174@bk.ru

Ключевые слова: переработка ОЯТ, UNEX-процесс, трифторметилфенилсульфон, термическая устойчивость.

Пожаровзрывобезопасность экстракционных систем, применяемых на объектах ядерного топливного цикла, в значительной степени определяется их термической и радиационной устойчивостью в условиях осуществления технологического процесса. При этом обеспечение термической устойчивости связано с выявлением и предотвращением нежелательных взаимодействий между компонентами системы при повышенных температурах. Это относится и к экстракционным процессам фракционирования высокоактивных радиоактивных отходов, включая UNEX-процесс – универсальный экстракционный процесс одновременного извлечения цезия, стронция, РЗ и ТПЭ. В качестве разбавителя экстрагента используют трифторметилфенилсульфон (ФС-13).

Целью исследования было определение влияния азотной кислоты на термическую устойчивость ФС-13, используемого в качестве разбавителя экстрагента в процессе фракционирования радиоактивных отходов.

Для исследования термической стабильности ФС-13 в условиях обеспечения постоянной скорости нагрева использовали установку для исследования при атмосферном давлении, содержащую программатор скорости нагрева и управляющий компьютер. При проведении данных экспериментов скорость подъема температуры составляла 1 град/мин.

Ионизирующее излучение радионуклидов имитировали с помощью облучения образцов на линейном ускорителе электронов УЭЛВ -10-10 С70 с вертикально сканирующим пучком электронов.

При исследовании термического поведения индивидуального трифторметилфенилсульфона на кривых зависимости температуры образцов от времени нагрева не было обнаружено экзотермических эффектов в диапазоне заданных термостатом значений температур до 150-160°С.

При достижении 120°С и слабом газовыделении в образце имел место эндотермический процесс, относящийся к кипению раствора азотной кислоты (температура кипения азеотропной смеси состава 68.4 масс. %.азотной кислоты и 31.6 масс.% воды равна 120.7 °С). При этом процесс кипения мог сопровождаться другими эндотермическими процессами (термическим разложением азотной кислоты и гидролизом трифторметилфенилсульфона), интенсивность которых возрастает с увеличением температуры.

Полученные данные указывают на то, что при атмосферном давлении ФС-13 интенсивно не взаимодействует с 16.46 моль/л раствором азотной кислоты вплоть до температуры его кипения.

Результаты экспериментов, проведенных применительно к нагреву образцов в автоклаве (закрытая система), показали, что даже при концентрации азотной кислоты 14 моль/л на кривой роста температуры исследуемого образца во времени отсутствуют термические эффекты вплоть до величины 160°С, задаваемой термостатом. При этом незначительно изменялось и давление в системе.

При температуре термостата 200°С для 15.7 моль/л раствора азотной кислоты, контактирующего с ФС-13, при 160°С зафиксирован нечетко выраженный экзотермический эффект, который сопровождался ростом давления в системе до 6 МПа за счет образования не растворимых в воде газов.

Полученные в ходе работы данные свидетельствуют о том, что растворы азотной кислоты с концентрацией до 14 моль/л не интенсивно взаимодействуют с ФС-13 с экзотермическим эффектом и газовыделением при нагреве до 160°С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ, ТОРИЯ И УРАНА ИЗ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ФОСФОГИПСА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТБФ И Д2ЭГФК

Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, д. 19, e-mail: trofimov@geokhi.ru

Ключевые слова: сверхкритическая флюидная экстракция, микроволновое излучение, редкоземельные элементы, уран, торий, монацитовый концентрат, фосфогипс.

Впервые сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) с применением ТБФ, Д2ЭГФК и их аддуктов с HNO_3 использована для извлечения РЗЭ, Th и U из монацитового концентрата (МК) и фосфогипса (ФГ). Выделение РЗЭ из МК и их отделение от Th и U с применением СКФЭ становится возможным после спекания МК с Na_2CO_3 в присутствии угля под действием микроволнового (МВ) излучения и превращения фосфатов РЗЭ, Th и U, содержащихся в МК, в их оксиды (МКС). Из полученного таким образом порошка МКС извлекается до 50% РЗЭ аддуктами ТБФ и Д2ЭГФК с HNO_3 в условиях СКФЭ. При этом Th и U остаются в твердой фазе. После полного растворения остатка МКС в смеси 4 моль/л HCl с 0,05 моль/л HF в условиях СКФЭ с использованием Д2ЭГФК торий и уран количественно переходят в органическую фазу и, таким образом, отделяются от РЗЭ, остающихся в кислом растворе [1].

Определены условия количественного выделения РЗЭ, Th и U из ФГ методом СКФЭ. На основе полученных результатов предложены технологические схемы комплексной переработки МК и ФГ с использованием метода СКФЭ с целью извлечения РЗЭ и их отделения от Th и U.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Куляко Ю.М., Винокуров С.Е., Маликов Д.А., Баторшин Г.Ш., Мясоедов Б.Ф.* Выделение редкоземельных элементов и тория из монацитового концентрата методом сверхкритической флюидной экстркации // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 291-294.

МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОЛИЗА ОЯТ

Шульц О.В.

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина»
456770, Челябинская обл., г. Снежинск, ул. Васильева 13
e-mail: O.V.Shults@vniitf.ru

Ключевые слова: Электрорафинирование, переработка ОЯТ.

В настоящее время стоит задача оптимизации технологических режимов отдельных стадий пирохимического метода переработки ОЯТ и технологического процесса в целом. Разрабатываемая модель процесса электролиза нитридного ОЯТ предназначена для описания влияния параметров проведения процесса на качественный и количественный состав получаемых продуктов.

В основе модели лежит принцип независимости протекания совмещенных реакций (ПНПСР). Все совмещенные реакции, протекающие в системе, объединяются по принципу суперпозиции поляризационных кривых (ПСПК). Согласно этому принципу поляризационная кривая, снятая на электроде, на котором одновременно протекают несколько реакций, может быть получена алгебраическим сложением по току поляризационных кривых всех частных реакций.

В соответствии с ПНПСР для каждой комбинации катодной и анодной реакций можно определить:

- потенциалы электродов по уравнению Нернста;
- проводимости электролита в каждой области по данным о концентрациях и подвижностях ионов;
- сопротивления за счет кинетики химических реакций по принятой в рамках модели формуле (обратно пропорционально скорости, определяемой по закону действующих масс).

Из полученных величин проводимостей, сопротивлений химических реакций, а также омического сопротивления внешней цепи, рассчитывается полное сопротивление цепи для каждой комбинации катодного и анодного процессов.

По данным о приложенном внешнем напряжении и рассчитанным потенциалам электродов определяется суммарное напряжение между электродами.

Таким образом, зная суммарное напряжение и суммарное сопротивление для каждой комбинации i-й реакции на катоде и j-й реакции на аноде, по закону Ома определяется ток по каждой такой комбинации реакций и, соответственно ток по каждой катодной и каждой анодной реакций (согласно ПСПК).

Расход компонентов по реакциям рассчитывается согласно законам Фарадея и с учетом диффузии (при условии линейной зависимости концентрации от координаты).

Для проверки адекватности разрабатываемой модели был выполнен ряд расчетов процесса электролиза некоторых составов, содержащих основные компоненты ОЯТ в различных комбинациях. Результаты расчетов были проанализированы с точки зрения качественного выполнения основных закономерностей, наблюдаемых при электролизе подобных систем. Анализ показал качественное совпадение результатов расчета с ожидаемыми закономерностями, как для простых, так и для сложных (многокомпонентных) систем. Также был выполнен расчет постановки, аналогичной эксперименту, описанному в работе [1]. Анализ результатов расчета показал хорошее качественное и количественное соответствие экспериментальным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jinsuo Zhang. Kinetic model for electrorefining, part I: Model development and validation. Progress in Nuclear Energy 70 (2014) 279e286.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аббасова Н.И. **19**
Авраменко В.А. **430**
Азбукина Н.В. **7**
Александров А.А. **105**
Алхимов Н.Б. **365**
Амирханов И.Р. **48**
Андреади Н.Г. **436**
Андриянцева С.А. **108**
Аникеев А.Н. **111, 114, 117**
Анисонян К.Г. **120**
Анисонян К.Г. **313**
Анищенко О.В. **53**
Антонов А.А. **126**
Антонов А.А. **330**
Антонова А.В. **287**
Антонова А.В. **128**
Анучкин С.Н. **137**
Аргинбаева Э.Г. **128, 192**
Арешина Н.С. **123**
Арсентьева А.С. **348**
Артемьев А.А. **126, 330**
Астапов И.А. **202**
Астафуров В.И. **367**
Ахмедов М.М. **19**

Б

Баева Г.Н. **65**
Базылева О.А. **287**
Базылева О.А. **128,192**
Баранов Н.Н. **404, 407, 410, 458, 460**
Безбабных М.В. **42**
Беланова Е.А. **394**
Белкин О.А. **440**
Белов А.А. **430**
Белова Е.В. **382, 468**
Белянкин А.Ю. **65**
Бердников В.М. **464**
Бессонов О.И. **216**
Бигеев В.А. **351**
Блинов В.М. **339**
Боброва О.Б. **351**
Богданов А.И. **353, 356**
Богников Д.С. **9**
Бокарев Д.А. **29, 65**
Болдин М.С. **440**
Бондаренко А.В. **108, 131**
Бондаренко Ю.И. **358**
Боровских К.С. **131**
Бочкарева А.А. **370, 438**
Букин А.Н. **461**
Булахтина М.А. **287**
Бурмасов С.П. **173**
Буров А.М. **134**
Бурцев В.Т. **137**
Бутов Г.М. **42**
Быков В.А. **140**
Бычков А.Л. **73**

В

Валеев Д.В. **143**
Валитов В.А. **192**
Василевский Г.Ю. **12**
Ватолин Н.А. **148, 292**
Ваулина В.Н. **26**
Вдовин К.Н. **223**
Величкина Л.М. **15**
Винокуров С.Е. **373, 380, 399**

Висалиев М.Я. **16**
Вихарева Т.В. **145**
Владимиров А.А. **229**
Власова Н.М. **202**
Волобоев С.Н. **53**
Воронов М.С. **48**
Восмериков А.В. **15**
Восмерикова Л.Н. **15**

Г

Гаврилов А.С. **148, 292**
Галиева Э.В. **192**
Галкин А.Н. **305**
Гаманюк С.Б. **218**
Гимгин С.В. **151**
Голецкий Н.Д. **424, 454**
Голубина Е.Н. **375**
Гончаренко Т.В. **120, 154, 205, 246**
Гончаров К.В. **154, 313**
Горкуша Д.В. **157, 240**
Горячев И.А. **377**
Грибанова В.Б. **160**
Григорович К.В. **157, 162, 165, 240, 302**
Гридасова Е.А. **430**
Грицай Ю.О. **168**
Громов П.Б. **243**
Грудинский П.И. **171**
Гудов А.Г. **173**
Гунина Е.В. **176**
Гуревич Л.М. **179, 182**
Гурулев Д.Н. **185**
Гусев В.Ю. **26**
Гюльмалиев А.М. **16**

Д

Далингер И.Л. **42**
Даненко В.Ф. **134**
Данилов С.С. **380**
Дарина Л.Н. **370**
Дахнави Э.М. **41**
Дашевский В.Я. **105**
Дворник М.И. **187**
Дедов А.Г. **9, 12, 24, 51, 63**
Десятникова В.Н. **131**
Джафарова С.Т. **19**
Дживанова З.В. **382**
Дильдин А.Н. **345**
Дмитриев Г.С. **9, 88**
Долганова И.О. **31**
Долматов А.В. **214, 297**
Долматов В.С. **190**
Дородников А.Н. **265**
Дробот Д.В. **37**
Дроздов А.А. **128, 192, 287, 319, 321**
Дуб В.С. **195, 199**
Дубосарский В.Г. **370**
Дубровский А.Р. **190**
Дубцов Ю.Н. **216, 330**
Дюбанов В.Г. **171**

Е

Евстропов Д.А. **358, 360**
Егорин А.М. **385**
Егорова Б.В. **436**
Ерофеева М.В. **388**
Ершова Т.Б. **187, 202**
Ехлаков Н.А. **451**

Ж

Желтобрюхов В.Ф. **45**
Жуйков Б.Л. **390**

З

Заблоцкая Ю.В. **205, 313**
Зайков Ю.П. **277, 285, 333**
Зайцев А.В. **187**
Занавескин К.Л. **211, 208**
Занавескин Л.Н. **9, 12, 88, 211**
Занавескина С.М. **208**
Зарубо А.М. **393, 402**
Захаров М.Н. **214**
Зеленин Е.А. **148**
Земскова Л.А. **385**
Зильберман Б.Я. **424, 454**
Зисман А.А. **145**
Зорин И.В. **216, 330**
Зорина Г.И. **42**
Зубков И.Н. **21, 100**
Зыкова А.П. **226**
Зюбан Н.А. **218, 221, 305, 307, 343**

И

Иваненко Е.А. **262**
Иванова А.С. **461**
Иванова В.А. **223**
Иванова Н.А. **418**
Иванова Т.К. **255**
Иванчина Э.Д. **31**
Иванчук С.Б. **162**
Иванчук С.Б. **165**
Ивашкина Е.Н. **31**
Ильиных С.А. **214**
Исаева Е.А. **24**
Исаков В.П. **365**
Ищенко А.А. **404, 407, 410**

К

Кадиев Х.М. **16**
Казанцева Л.А. **226, 229**
Кайгородов К.Л. **91**
Калинин Г.Ю. **145, 160, 231, 327**
Калмыков С.Н. **413, 436**
Каменев А.А. **157**
Канатьева А.Ю. **76**
Канашевич Д.А. **15**
Караваев А.А. **24, 51**
Касиков А.Г. **123**
Катаев А.А. **285**
Катаев А.В. **26**
Кизим Н.Ф. **375**
Кирпичёв Д.Е. **233**
Киршин М.Ю. **442**
Костина В.С. **251**
Кобыляков С.П. **430**
Ковязин А.А. **235**
Козина Ю.В. **388**
Козлов П.В. **394**
Кознов А.В. **324**
Колосков С.А. **464**
Колосов В.Н. **237**
Колпаков И.Е.[б] **208**
Комолова О.А. **157, 240, 302**
Копкова Е.К. **243**
Копьёв Д.Ю. **246**
Корнеев В.П. **171**
Королев А.А. **76**
Косова Н.И. **229**
Костина М.В. **248, 251, 294, 339**
Кошель Г.Н. **41, 79**
Красильникова О.К. **57**
Краюхин С.А. **151, 235**
Кременецкая И.П. **255**
Криворученко Д.С. **29**
Криницын А.П. **454**
Крохалев А.В. **258, 338**
Крутей А.А. **31**
Крыжанов М.В. **280**
Крысенко Г.Ф. **259**
Куватова Р.З. **34**
Кудинов А.С. **424, 454**
Кузнецов С.А. **190**
Кузнецова Н.А. **397, 466**
Кузнецова О.В. **370**
Кузьмин А.Л. **351**
Кузьмин В.И. **262**
Кузьмин Е.В. **262, 265**
Кузьмин С.В. **258, 265, 338**
Кузьмина С.С. **182**
Кулажская А.Д. **48**
Кулевич В.П. **360**
Куликова Е.С. **37**
Куликова М.В. **39**
Куликова С.А. **399**
Куликова Т.В. **140**
Куляко Ю.М. **373, 470**
Курганов А.А. **76**
Курганова Е.А. **41, 79**
Кургузова А.Н. **402**
Курзина И.А. **226, 229**
Курунина Г.М. **42**
Кутепов Б.И. **34**

Л

Лабко В.С. **402**
Ламзина И.В. **45**
Ларина С.О. **48**
Ларионов А.С. **268**
Ларионов В.Р. **268**
Лебедев М.П. **268**

Левин Б.В. **316**
Левков Л.Я. **195**
Левченко Д.А. **51**
Леденев С.М. **86**
Леонтьев Л.И. **105, 120, 246**
Лещинский Л.К. **269**
Литвиненко-Арьков В.Б. **330**
Ложкарева В.А. **131**
Локтев А.С. **12, 24, 51, 63**
Ломовский О.И. **73**
Лоскутова Ю.В. **83**
Лутфуллина Г.У. **67**
Луцков А.Н. **53**
Лысак В.И. **126, 216, 258, 262, 265, 330, 338**

М

Магомедбеков Э.П. **464**
Магомедов Р.Н. **54**
Майоров В.Ю. **430**
Макаревич О.Н. **319**
Макеева И.Р. **370**
Максимов Н.М. **60**
Максимов Н.М. **81**
Мамяченков С.В. **151**
Мандругин А.А. **407, 410, 404, 458, 460**
Маркова Е.Б. **57**
Марунич С.А. **461**
Маршалов О.В. **271**
Марютина Т.А. **54**
Масленников А.Н. **211, 208**
Маслова А.С. **356**
Матвеев П.И. **413**
Матвеева М.А. **348**
Матвиенко В.Н. **269**
Махин М.Н. **211**
Медков М.А. **259**
Межевов А.В. **321**
Меркушкин А.О. **415, 428**
Милюц В.Г. **327**
Мирошниченко М.Н. **237**
Митрофанов А.А. **436**
Михайлов Г.Г. **335**
Модин Е.Б. **430**
Моисеев А.В. **60, 81**
Моисеев И.И. **63**
Мокочунина Т.В. **16**
Морозов А.Е. **287**
Морозова М.А. **418**
Мурадян С.О. **251**
Мурзин А.А. **424**
Мухин И.Е. **63**
Мушникова С.Ю. **231**
Мытарева А.И. **65**
Мясоедов Б.Ф. **373, 380, 399, 470**

Н

Набойченко С.С. **235**
Назаркин Р.М. **128**
Нарочный Г.Б. **98**
Наумов А.А. **424**
Наумов В.С. **421**
Немцев А.С. **274**
Нехаевский С.Ю. **428**
Нечаев А.В. **274, 316, 324**
Нигматзянова А.И. **67**
Николаев А.А. **233**
Николаев А.В. **233**
Николаев А.И. **259**
Николаев А.Ю. **277**
Никоненко Е.Л. **226**
Новиков Р.Е. **179**
Нохрин А.В. **440**

О

Обручиков А.В. **415**
Огнев М.С. **278**
Олюнина Т.В. **120, 154, 205, 246, 313**
Олязаев А.Э. **24**
Онкаева Х.С. **63**
Орлов В.М. **237, 289, 280**
Орлова А.И. **440**
Орлова В.А. **394**
Орыщенко А.С. **327**
Очкин А.В. **428**

П

Павлова И.Н. **34**
Пак Ю.С. **418, 461**

Палаткин С.В. **221**
Палаткина Л.В. **185, 221, 283**
Папынов Е.К. **430**
Пархоменко А.А. **12**
Пахомов Р.А. **278**
Пашкевич Д.С. **433**
Пеев А.П. **265**
Перевезенцев А.Н. **461**
Першин П.С. **285**
Петров В.Г. **413, 436**
Петров Л.М. **162, 165**
Петров С.Н. **145**
Пешкичев И.В. **370, 438**
Пирзадаева Н.Н. **69**
Писчаскина А.В. **351**
Пичугина А.А. **229**
Поварова К.Б. **128, 192, 287**
Подгорбунских Е.М. **73**
Пожаров С.В. **319, 321**
Понамарёва Т.Б. **310**
Попов В.А. **278**
Попова А.З. **54**
Попова Н.А. **226**
Попова Т.П. **76**
Потанина Е.А. **440**
Похитонов Ю.А. **442, 445, 448**
Припахайло А.В. **54**
Приходов Д.А. **451**
Проничев Д.В. **182**
Прохорова Т.Ю. **289**
Пугачёв В.Ю. **370**
Пузиков Е.А. **424, 454**
Пуркарьян К.А. **79**
Пустовалов А.А. .....
Пустовалов А.А. .....
Пустовалов А.А. **404, 407, 410, 458, 460, 464**

Р

Радушев А.В. **26**
Ремизов М.Б. **394**
Реутов Д.С. **148, 292**
Ригина Л.Г. **294**
Ровнушкин В.А. **327**
Роганов А.А. **81**
Родин А.В. **468**
Розенкевич М.Б. **461**
Романова О.В. **297**
Романовский В.Н. **445, 448**
Ромашкин А.Н. **199**
Рощин А.В. **299**
Рощин В.Е. **299**
Румянцев Б.А. **302**
Руцкий Д.В. **199, 218, 221, 305, 307, 343**
Рыбалко О.Ф. **214, 297**
Рыжова Н.С. **83**
Рябков Д.В. **454**

С

Савостьянов А.П. **98**
Савченко И.А. **310**
Садыхов Г.Б. **120, 154, 205, 246, 313**
Салиев А.Н. **21**
Салихов С.П. **299**
Самохин А.В. **137, 233**
Сапрунова Н.А. **402**
Сапунов В.Н. **48**
Сарычев Г.А. **464**
Сахненко О.А. **397, 466**
Сачков В.И. **229**
Сачкова А.С. **229**
Седухин В.В. **111, 117**
Сеник Н.Н. **436**
Сергеев Д.В. **114, 117, 345**
Серов А.Г. **353, 356**
Серов Ю.М. **57**
Сибилев А.С. **274, 316**
Сибилев А.С. **324**
Скачков Е.В. **464**
Скачков О.А. **319, 321**
Скворцов И.В. **382, 468**
Скляренко Н.П. **108**
Слаутин О.В. **358, 360**
Смирнов А.В. **274, 316, 324**
Смирнов А.Н. **310**
Смирнов Л.А. **173, 327**
Смирнова В.Б. **154**
Согласов И.А. **413**

Соколов В.Д. **324**
Соколов Г.Н. **126, 216, 330**
Соколов И.П. **468**
Соколова Е.В. **179**
Сокольницкая Т.А. **430**
Спиричев С.А. **86**
Спрыгин Г.С. **162, 165**
Старых Р.В. **168, 278**
Стахеев А.Ю. **29, 65**
Стефановская О.И. **380**
Стефановский Д.В. **365**
Стефановский С.В. **380**
Стулов Ю.В. **190**
Суздальцев А.В. **277, 285, 333**
Сулима С.И. **100**

Т

Тананаев И.Г. **385, 430**
Танклевская Н.М. **335**
Тарабанько В.Е. **91**
Тарновская В.В. **108**
Таубе А.О. **353, 356**
Телегина Н.С. **29**
Телемисова А.К. **69**
Терехов А.В. **88**
Теслина М.А. **202**
Тимошук А.А. **454**
Токарев М.Г. **440**
Токарь Э.А. **385**
Толстых Д.С. **199, 221**
Томина Н.Н. **60, 81**
Травников А.Е. **81**
Трофимов Е.А. **345**
Трофимов Т.И. **470**
Трунов М.Д. **182**
Тупицин М.А. **258, 338**
Тусикова Н.В. **394**

У

Уткина К.Н. **195**

Ф

Федоров Ю.С. **454**
Фомина О.В. **145, 231, 251**

Х

Хаджиев С.Н. **16, 39**
Хазипова А.Н. **34**
Халезов Б.Д. **148, 292**
Хамдеев М.И. **377**
Харламов В.О. **258, 338**
Харьков О.А. **231**
Хасанов М.Ш. **313**
Химюк Я.Я. **162, 165**
Хицунов Н.Н. **185**
Храмов А.П. **333**

Ц

Цветков Л.А. **404, 407, 410, 458, 460, 464**
Цодиков М.В.[б] **37**
Цыганкова Д.В. **339**

Ч

Чалова М.Е. **79**
Часова О.Д. **24**
Челбина Ю.В. **91**
Черкасов А.С. **365**
Чистяков А.В. **37**
Чубуков М.Ю. **307, 343**
Чуманов В.И. **345**
Чуманов И.В. .....
Чуманов И.В. .....
Чуманов И.В. .....
Чуманов И.В. .....
Чуманов И.В. .....
Чуманов И.В. **111, 114, 117, 271, 345, 348**
Чусов С.А. **214**

Ш

Шамина Е.О. **223**
Шандыбина А.В. **94**
Шатохин И.М. **351**
Шестаков А.В. **128**
Шиляков А.В. **131**
Ширяева В.Е. **76**
Ширяева Р.Н. **67**

Шичалин О.О. **430**
Шморгун В.Г. **353, 356, 358, 360**
Шпирт М.Я. **16**
Шульмин Д.С. **327**
Шульц О.В. **370, 438, 471**
Шуняев К.Ю. **140**
Шурыгин Д.А. **195**

Щ
Щелокова Е.А **243**

Э
Эйсфельд К.Ю. **86**
Эпов Д.Г. **259**

Ю
Юдина Н.В. **73**

Я
Ягодин Д.А. **140**
Яковенко Р.Е. **21, 98, 100**
Якуба Э.С. **21, 100**

Научное издание

V МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-ШКОЛА ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХТ'16

Сборник тезисов докладов сателлитной конференции
XX Менделеевского съезда
по общей и прикладной химии

Тезисы докладов представлены в авторской редакции

Том 2

Выпускающий редактор *В. В. Свитачева*
Компьютерная верстка *Т. Е. Малютиной*

Темплан 2016 г. (научные издания). Поз. № 40н.
Подписано в печать 05.05.2016. Формат 60x84 $^{1}/_{16}$. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 27,9.
Тираж 290 экз. Заказ № 294.